

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO NA ZAC DE
SOLDAGENS MULTIPASSE DE AÇOS INOXIDÁVEIS
DUPLEX**

Aluno: Francisco de Paula Pinheiro

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Duarte Brandi

SÃO PAULO

2002

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	6
2. CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX.....	8
Microestrutura	8
Propriedades.....	9
Aplicações	11
3. SOLDAGEM DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX.....	11
Zona Fundida (ZF).....	12
Zona Afetada Pelo Calor (ZAC).....	12
Mudanças Microestruturais Durante a Soldagem	15
Soldagem Multipasse dos AID.....	19
4. OBJETIVOS.....	21
5. MATERIAIS E MÉTODOS	21
Materiais.....	21
Análise Microestrutural.....	24
Microscopia Ótica	24
Metalografia Quantitativa	24
Ensaio de corrosão	27
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
Mudanças Microestruturais	28
Resistência à corrosão localizada	31
7. CONCLUSÕES	47
8. BIBLIOGRAFIA.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Economia em peso alcançada pela substituição do aço inoxidável austenítico AISI 316 L pelo aço inoxidável duplex UNS S31803, com a aplicação de diversos códigos.	7
Tabela 2: Fases observadas de principal importância nos AIDs.	16
Tabela 3: Composição química típica dos materiais que estão sendo cotados.	22
Tabela 4: Fração de austenita para cada energia e para cada passe de soldagem	30
Tabela 5: Tamanho de grão para cada energia de soldagem.	31
Tabela 6: Potenciais [mV] de pite de proteção (ECS) dos materiais de base, determinados mediante ensaio de polarização cíclica.	33
Tabela 7: Potenciais de pite e proteção (ECS) dos materiais submetidos a simulação térmica. Ensaio de polarização cíclica.	38
Tabela 8: Fração do potencial de pite no estado como-recebido após o tratamento térmico a 1350 °C e a simulação da ZACTE, para todas as ligas estudadas.	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Seção vertical com Fe constante (70%) do diagrama ternário Fe-Cr-Ni.	8
Figura 2: Esquema da concentração de Cr numa interface de ferrita e austenita que contem um carboneto do tipo M ₂₃ C ₆ ou um nitreto de Cr.	10
Figura 3: Pedaco do Diagrama de fases que mostra os campos das ZACTE e ZACTB.....	13
Figura 4: Ciclo térmico de soldagem da ZACTE.	14
Figura 5: Diagrama TTT esquemático de precipitação de segundas fases nos aços inoxidáveis duplex.	16
Figura 6: Detalhe da montagem do corpo de prova no equipamento Gleeble® 1500.	23
Figura 7: Porcentagem de austenita x passes para energia de soldagem 0,6 KJ/mm.	28
Figura 8: Porcentagem de austenita x passes para energia de soldagem 0,8 KJ/mm.	28
Figura 9: Porcentagem de austenita x passes para energia de soldagem 1,0 KJ/mm.	29
Figura 10: Curvas de polarização dos materiais de base, levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente areada de 3,5 %peso de NaCl, na temperatura de 25 °C.	34
Figura 11: Curvas de polarização dos materiais de base, levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente areada de 3,5 %peso de NaCl, na temperatura de 35 °C.	35

Figura 12: Curvas de polarização dos materiais de base, levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente areada de 3,5 %peso de NaCl, na temperatura de 50 °C.	35
Figura 13: Curvas de polarização dos materiais de base, levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente areada de 3,5 %peso de NaCl, na temperatura de 75 °C.	36
Figura 14: Relação entre o potencial de pite e o PREW para duas diferentes temperaturas de ensaio.	36
Figura 15: Curvas de polarização dos CPs submetidos a simulação térmica da região da raiz da ZACTE do AID UNS S32304.....	40
Figura 16: Curvas de polarização dos CPs submetidos a simulação térmica da região da raiz da ZACTE do AID UNS S32205.....	41
Figura 17: Curvas de polarização dos CPs submetidos a simulação térmica da região da raiz da ZACTE do AID UNS S32550.....	42
Figura 18: Curvas de polarização dos CPs submetidos a simulação térmica da região da raiz da ZACTE do AID UNS S32750.....	43
Figura 19: Curvas de polarização dos CPs submetidos a simulação térmica da região da raiz da ZACTE do AID UNS S32760.....	44
Figura 20: Aparência dos pites formados na ZACTE do AID UNS S32304 ..	44
Figura 21: Aparência dos pites formados na ZACTE do AID UNS S32205..	44
Figura 22: Aparência dos pites formados na ZACTE do AID UNS S32550..	45
Figura 23 : Aparência dos pites formados na ZACTE do AID UNS S32750.	45
Figura 24: Aparência dos pites formados na ZACTE do AID UNS S32760..	46
Figura 28: Lugares preferenciais de formação de pites durante o ensaio de polarização cíclica.	47

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os Aços Inoxidáveis Duplex (AIDs) surgiram na década de 1930 e adquiriram importância comercial na década de 1940. Desde então estas ligas têm sofrido inúmeras modificações, que vão desde a composição química, até as tecnologias usadas na sua produção. Os AIDs modernos além de possuírem excelente resistência à corrosão têm boas propriedades mecânicas, combinação que têm justificado o seu uso cada vez mais em ambientes altamente agressivos. Com o interesse de melhorar a resistência à corrosão, as ligas introduzidas no mercado atualmente, chamadas de aços inoxidáveis superduplex (AISDs), possuem uma maior quantidade de elementos de liga.

Os Aços Inoxidáveis Duplex são materiais baseados no sistema Fe-Cr-Ni. Na sua microestrutura bifásica existem ferrita (α) e austenita (γ) em proporções aproximadamente iguais. São tipicamente ligas Fe-Cr(20-30%)-Ni(5-10%) com baixíssimos teores de carbono ($<0.045\%$), podendo ter adições de N, Mo, W e Cu.

Os AIDs apresentam numerosas vantagens quando comparados com os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos tradicionais. A resistência mecânica, por exemplo, é aproximadamente o dobro da dos aços inoxidáveis austeníticos. Apresentam também uma boa tenacidade, e elevada resistência ao trincamento por corrosão-sob-tensão e à corrosão localizada em meios contendo cloretos. A sua soldabilidade é superior à dos aços inoxidáveis ferríticos^(8, 4).

A ampla utilização que os Aços Inoxidáveis Duplex vem tendo, deve-se principalmente à sua excelente resistência a corrosão localizada (pite e frestas) e a corrosão-sob-tensão aliada a propriedades mecânicas. A maior resistência à corrosão dos Aços Inoxidáveis Duplex permite consideráveis reduções na seção resistente, obtendo-se grandes economias em peso. Dependendo do código que está sendo aplicado e do material substituído, a economia em peso pode chegar a 50%. A Tabela 1 mostra a economia em peso alcançada quando o aço inoxidável austenítico AISI 316 L é substituído pelo aço inoxidável duplex UNS S32205⁽⁸⁾.

Código	País	Esforço Admissível ($e > 5$ mm, 20°C) [MPa]		Economia em
		AISI 316 L	UNS S32205	Peso [%]
ASME VIII	E.U.A.	115	155	26
CODAP 90, f.1	França	170	275	38
BS 5.500	Inglaterra	150	289	48
ADW 2	Dinamarca	150	300	50

Tabela 1: Economia em peso alcançada pela substituição do aço inoxidável austenítico AISI 316 L pelo aço inoxidável duplex UNS S32205, com a aplicação de diversos códigos.

Grande parcela das aplicações dos AIDs está em equipamentos para a indústria de base, cuja fabricação envolve operações de soldagem. Se a soldagem não for executada com os devidos cuidados, as vantagens dos AIDs sobre os aços inoxidáveis convencionais podem ser perdidas. Logo, uma grande importância tem sido dada a este tema pela comunidade científica e pelos produtores destes aços. Os AIDs atuais têm sido desenvolvidos pensando-se na soldabilidade.

Muitos pesquisadores têm verificado a precipitação de nitretos de cromo e austenita secundária na zona afetada pelo calor submetida à temperatura elevada (ZACTE) e tem estudado o seus efeitos no desempenho da junta soldada. Porém, há ainda um campo amplo de estudo do efeito nocivo desses precipitados nas propriedades de resistência à corrosão dos AIDs.

Desse modo, este trabalho tem como objetivo estudar a resistência à corrosão na Zona Afetada pelo Calor (ZAC) de corpos de prova simulados termicamente como em situações de soldagem multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex.

2. CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Microestrutura

A microestrutura de um AID laminado geralmente é formada por lamelas alternadas e policristalinas de ferrita e austenita. As fases em equilíbrio podem ser aproximadas usando uma seção vertical com Fe constante do diagrama ternário Fe-Cr-Ni. A Figura 1 mostra esquematicamente em um diagrama pseudo binário 70%Fe-Cr-Ni que a solidificação de um AID é ferrítica.

À medida que o material resfria, parte da ferrita, já no estado sólido, se transforma em austenita. Deste modo, na temperatura ambiente, tem-se a estrutura bifásica de ferrita e austenita, se as condições de resfriamento impedirem a formação de outras fases que não serão discutidas.

A microestrutura formada depende da composição química da liga, do tratamento termo-mecânico e das condições de resfriamento. Deve-se notar que, se uma liga é resfriada rapidamente desde o campo totalmente ferrítico, a precipitação de austenita pode ser impedida.

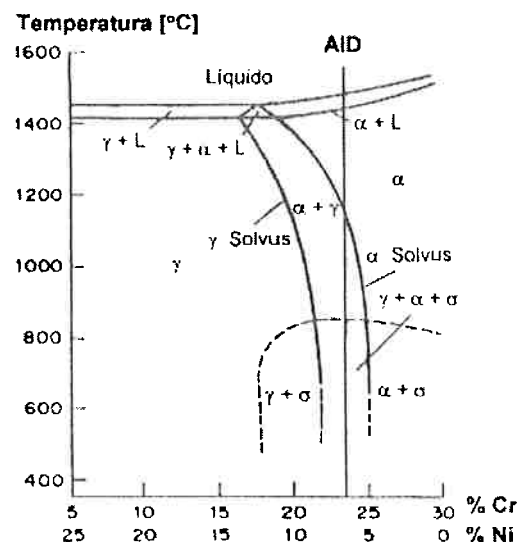


Figura 1: Seção vertical com Fe constante (70%) do diagrama ternário Fe-Cr-Ni.

Propriedades

As características físicas dos AIDs pouco diferem dos tradicionais aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. No entanto, pode-se notar sensível diferença nas propriedades magnéticas dos AIDs em relação aos aços inoxidáveis ferríticos, pois somente a ferrita é ferro-magnética. Pode-se notar também que o coeficiente de expansão térmica linear tem um valor intermediário entre o dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, bem como a condutividade térmica⁽⁸⁾.

Com relação às propriedades mecânicas, os AIDs, quando comparados com os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos convencionais, possuem uma combinação excelente. A resistência à tração é quase o dobro da dos aços inoxidáveis austeníticos, além de possuírem tenacidades comparáveis. Esta combinação de propriedades mecânicas só é mantida se o material é solubilizado e resfriado rapidamente, para evitar a precipitação de outras fases além da ferrita e da austenita. A precipitação de outras fases a partir da ferrita pode levar a fragilização destes aços. Segundo a temperatura na qual acontece, a fragilização pode ser dividida em dois grupos:

Fragilização de baixa temperatura: Também chamada de fragilização de 475°C, que normalmente acontece numa faixa de temperatura de 300-500 °C. Este tipo de fragilização limita a temperatura máxima de aplicação dos aços inoxidáveis duplex.

Fragilização de alta temperatura: Ocorre na faixa de temperatura 600-1000°C, onde precipitam diversas fases intermetálicas.

A fragilização em baixa temperatura normalmente ocorre durante a utilização do equipamento em serviço. Por outro lado, a fragilização em temperatura alta geralmente ocorre durante a fabricação do equipamento ou durante o tratamento térmico pós-soldagem, quando aplicável. Em ambos os tipos de fragilização, as propriedades mecânicas podem ser deterioradas⁽¹⁰⁾.

O extensivo uso dos AID se deve principalmente à resistência à corrosão localizada e à corrosão-sob-tensão, além das propriedades mecânicas. Contudo, a precipitação das fases intermetálicas e de austenita secundária pode causar uma importante diminuição na resistência à corrosão. De forma que o desempenho do material pode ser seriamente comprometido⁽⁸⁾.

De uma maneira geral, o que confere resistência à corrosão são os altos teores de Cr e Mo que os AIDs apresentam. Em situações de tratamentos específicos, pode ocorrer a precipitação de fases intermetálicas ricas em Cr e/ou Mo, nas interfaces da ferrita e da austenita, tornando a vizinhança da fase precipitada susceptível à corrosão localizada. Para que a região empobrecida em Cr apresente corrosão acentuada, o teor de Cr deve estar abaixo de 12 %. Este fenômeno se chama sensitização. Contudo, dependendo do teor de Cr do aço, das condições de resfriamento e do tratamento térmico posterior, a concentração de Cr na vizinhança do precipitado pode ser superior a 12 % como mostra a Figura 2⁽⁸⁾.

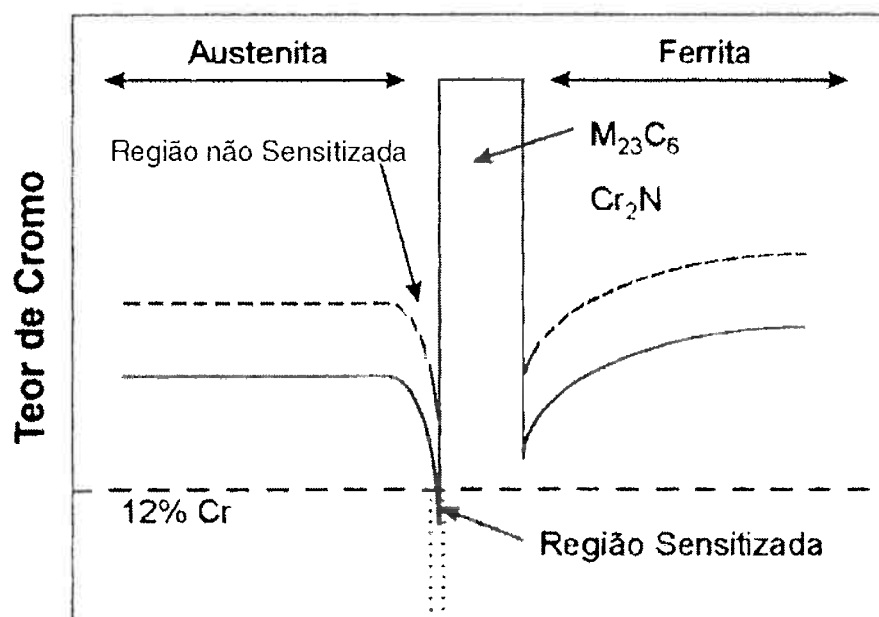


Figura 2: Esquema da concentração de Cr numa interface de ferrita e austenita que contém um carboneto do tipo $M_{23}C_6$ ou um nitreto de Cr.

Aplicações

O uso dos AIDs tem sido bastante aceito em aplicações envolvendo ambientes corrosivos, como por exemplo, na indústria química, petroquímica, plataformas oceânicas para prospecção de petróleo, entre outras. Há pouco tempo, começaram a ser usados também na indústria de alimentos e farmacêutica, em sistemas de incineração de resíduos, processos de recuperação de proteínas, etc^(4, 8).

3. SOLDAGEM DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Como já foi mencionada, a utilização de AIDs envolve alguns processos metalúrgicos, e entre estes a soldagem, que expõe o AID a ciclos térmicos que podem comprometer o material. Por este motivo a soldagem dos AID tem sido amplamente estudada na tentativa de controlar os problemas a ela relacionados.

Existem alguns cuidados a serem tomados durante a soldagem dos Aços Inoxidáveis Duplex para que as suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão sejam mantidas. Quase todos os processos de soldagem a arco podem ser utilizados para soldar um Aço Inoxidável Duplex. Porém há processos nos quais devido às elevadas velocidades de resfriamento, a reconstituição é impedida. Por isso é comum o uso de metais de adição para facilitar a formação de austenita na zona fundida

A região do cordão de solda de um AID pode ser didaticamente dividida em duas partes: a zona fundida (ZF); e a zona afetada pelo calor (ZAC), que por sua vez se divide em zona afetada pelo calor de temperatura elevada (ZACTE), e zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB).

A estrutura obtida na zona fundida e na zona afetada pelo calor dependem da história térmica a qual é submetida cada uma destas regiões. A composição química da zona fundida pode ser alterada através do metal de adição ou do gás de proteção.

Zona Fundida (ZF)

A ZF compreende a região onde o metal de adição é fundido. As taxas de resfriamento determinam a microestrutura do AID, e como já foi visto haverá uma grande quantidade de ferrita na ZF se esta for resfriada rapidamente. O que acarretará perda de tenacidade e resistência à corrosão da junta soldada.

Para facilitar a formação de austenita na ZF, geralmente são usados metais de adição com teor de Ni superior ao do AID. No entanto, se houver um aumento exagerado do teor de Ni na adição pode ocorrer a precipitação de fases intermetálicas na ZF. O teor de austenita também pode ser controlado pela introdução de N na poça de fusão através do metal de adição, o que também evita a perda do N da ZAC para a ZF facilitando assim a formação de austenita na ZAC.⁽⁸⁾

Zona Afetada Pelo Calor (ZAC)

É conhecida como ZAC a região do metal que não sofre fusão, mas que fica sujeita a ciclos térmicos que estão associados às temperaturas máximas atingidas em cada região da ZAC e suas respectivas taxas de resfriamento.

Como já foi mencionado a ZAC pode ser dividida em duas sub-regiões: a zona afetada pelo calor de temperatura elevada (ZACTE) que está compreendida entre a temperatura solidus da liga e a temperatura solvus da ferrita, portanto é uma região onde há somente ferrita; e a zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) que esta na região abaixo da temperatura solvus da ferrita, no campo bifásico onde a fração volumétrica final de austenita varia⁽⁸⁾, como mostrado na Figura 3.

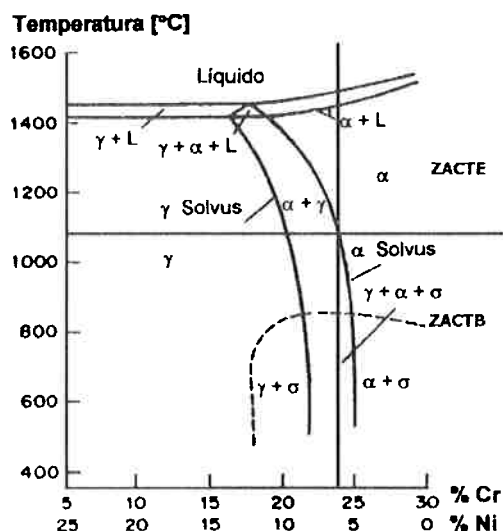


Figura 3: Peça do Diagrama de fases que mostra os campos das ZACTE e ZACTB.

Zona Afetada Pelo Calor de Temperatura Baixa (ZACTB)

Na ZACTB ocorre a variação das frações volumétricas da ferrita e austenita, no entanto, a partir de uma dada temperatura as frações permanecem constantes. Neste caso pode ocorrer a precipitação de nitretos e/ou outras fases intermetálicas. A precipitação dessas fases geralmente ocorre nas interfaces ferrita/austenita ou nos contornos de grão da ferrita⁽⁸⁾.

Zona Afetada Pelo Calor de Temperatura Elevada (ZACTE)

As dimensões físicas da ZACTE são determinadas pelos parâmetros de soldagem, como geometria da junta e composição química do AID. Como já foi citado a extensão da ZACTE esta relacionada à região ferrítica do diagrama de fases. Para entender as transformações da ZACTE vamos considerar um ciclo genérico como o apresentado na Figura 4. Até o instante I_1 o material é aquecido até a temperatura solvus. O intervalo de I_1 à I_2 é o tempo em que o material permanece no campo ferrítico. A partir do instante I_2 em diante o material sofre resfriamento até a temperatura ambiente.

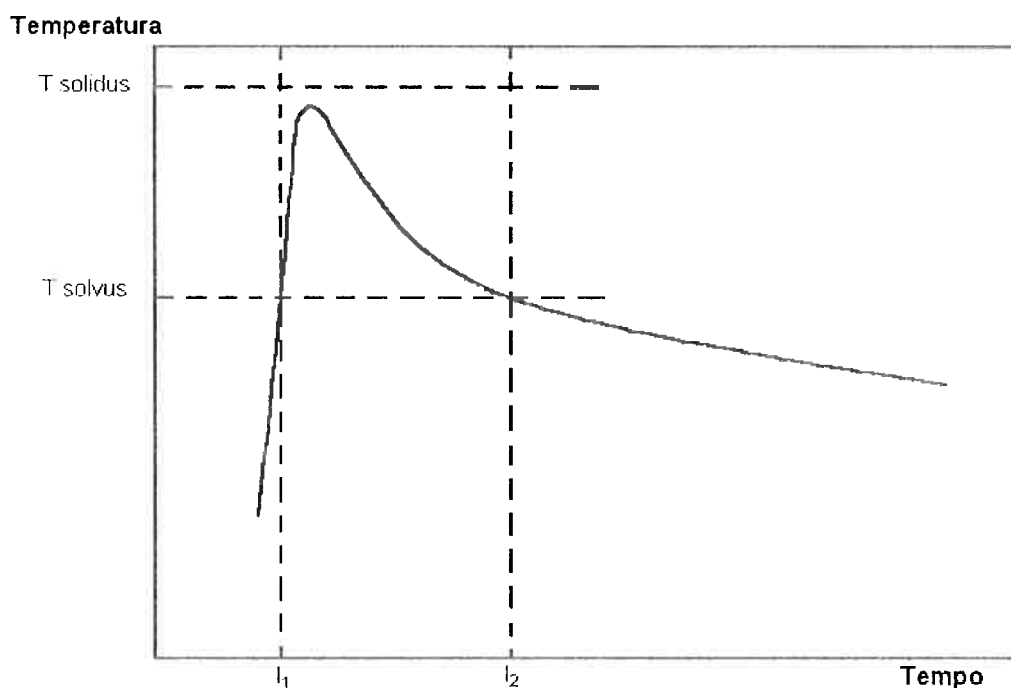


Figura 4: Ciclo térmico de soldagem da ZACTE.

Durante o aquecimento, intervalo de tempo que antecede I_1 , a austenita se transforma em ferrita, assistida pela difusão de elementos substitucionais e intersticiais. A cinética de dissolução da austenita depende da taxa de aquecimento, podendo ser impedida se a velocidade de aquecimento for muito elevada. Alguns precipitados também podem se dissolver durante o aquecimento, o que também é função da taxa de aquecimento⁽⁸⁾.

No intervalo de tempo entre I_1 e I_2 a austenita e os precipitados, se ainda presentes, continuam a se dissolver com velocidade acentuada graças a temperatura mais elevada. A partir do momento em que a austenita e os precipitados estiverem totalmente dissolvidos passa a ocorrer o crescimento e o coalescimento dos grãos de ferrita, o que resulta numa severa perda de tenacidade do material⁽⁸⁾.

Do instante I_2 em diante passa a ocorrer a precipitação da austenita a partir da matriz ferrítica nos contornos de grão e muitas vezes intragranularmente dependendo da velocidade de resfriamento. Para velocidades de resfriamento elevadas a austenita nos contornos de grão se apresenta descontínua, e tende a se tornar contínua à medida que a

velocidade de resfriamento diminui. Quando já não houver sítios para a nucleação nos contornos de grão a austenita passa a crescer em direção ao centro do grão de ferrita como austenita de Widmanstätten. Para velocidades de resfriamento não muito elevadas pode precipitar austenita intragranular em forma de placas, que podem nuclear nas discordâncias ou nos contornos de sub-grão da ferrita. A quantidade de austenita intragranular é tanto menor quanto maior for a temperatura máxima atingida pelo material.

Mudanças Microestruturais Durante a Soldagem

Ciclos Térmicos Nos Aços Inoxidáveis Duplex

A confecção de utensílios para a indústria sejam estes utensílios de aço ou outro material, envolve processos de tratamentos térmicos, conformação, soldagem, entre outros. No caso dos AIDs, é muito freqüente a situação em que há necessidade de soldar o material, e nessa situação de solda o AID fica sujeito a ciclos térmicos, onde pode ocorrer a precipitação de fases intermetálicas e/ou austenita secundária, que podem comprometer a resistência mecânica e a resistência à corrosão, respectivamente.

Precipitação de Fases Intermetálicas nos Aços Inoxidáveis Duplex

Além da ferrita e a austenita, outras fases podem precipitar nos AID numa faixa de temperatura de 300-1000°C⁽⁶⁾. A Figura 5 apresenta, esquematicamente, uma curva TTT para fases que podem precipitar na zona afetada pelo calor, como: fases intermetálicas, austenita secundária e outras. Tanto as propriedades mecânicas, principalmente a tenacidade, como as de resistência à corrosão podem ser prejudicadas de diversas formas, dependendo da fase⁽⁸⁾.

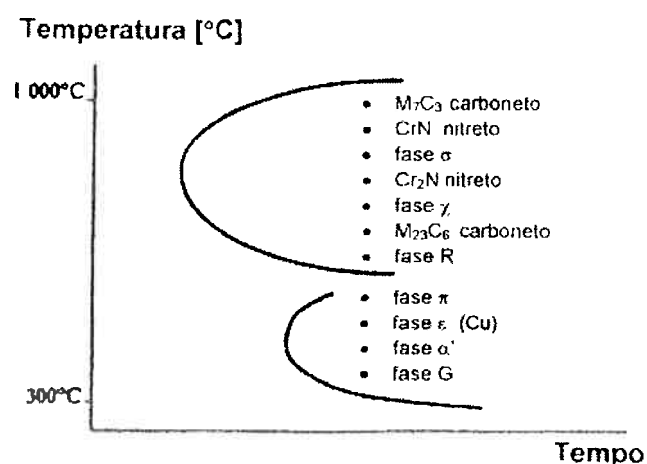


Figura 5: Diagrama TTT esquemático de precipitação de segundas fases nos aços inoxidáveis duplex.

Dentre as fases acima podemos dar mais atenção aos nitretos, devido à vasta e comum presença nas soldas de AID; à fase sigma, pelos seus perniciosos efeitos na tenacidade dos materiais; à α' que limita a temperatura de aplicação máxima do AID por ser detectada após longos períodos de tempo em temperaturas tão baixas como 300°C; e à austenita secundária dadas as fortes quedas na resistência à corrosão localizada que a presença desta fase causa.

As principais características das fases que podem precipitar citadas acima são resumidas na Tabela 2.

Tabela 2: Fases observadas de principal importância nos AIDs.⁽⁸⁾

Fase (Fórmula química)	Estrutura cristalina	Parâmetro de rede [Å]	Intervalo de temperatura [°C]	Composição Química [%]				
				Fe	Cr	Ni	Mo	Outros
Ferrita *	ccc	a=2,86-2,88	-	54,5	27,9	8,4	2,9	0,05 N
Austenita *	cfc	a=3,58-3,62	-	55,5	27,0	10,0	3,6	0,54 N
Austenita Secundária	cfc	a=3,539	600-1000	56,8	25,3	11,2	2,4	0,19 N

*								
Cr ₂ N **	hexagonal	a=4,750-4,796 c=4,429-4,470	550-1000	4,6	85,5	-	4,8	5,1 V, N
CrN **	cfc	a=4,140	550-1000	5,8	83,1	-	9,3	1,8 Mn, N
σ (Fase sigma)	tetragonal	a=8,799-8,828 c=4,544-4,597	650-1000	55	29	5	11	-
α' (α rica em Cr)	ccc	a=2,87-2,89	350-750	12	72	3	10	3 Si

* As composições de ferrita, austenita e austenita secundária são ilustrativas para a liga 25,66%Cr-9,24%Ni-3,8%Mo-0,26%N.

** Medidos somente os elementos metálicos

Precipitação de Austenita Secundária nos Aços Inoxidáveis Duplex

Sabe-se que, ligeiramente abaixo da temperatura solidus, os AIDs são totalmente ou quase totalmente ferríticos. A transformação de parte da ferrita em austenita primária ocorre durante o resfriamento posterior. Com uma estrutura bifásica já estabelecida, a austenita secundária precipita a partir da ferrita supersaturada em elementos de liga, durante um aquecimento posterior. A precipitação da austenita secundária é explicada pelo fato de que a estrutura bifásica dos aços inoxidáveis duplex é estabelecida numa temperatura elevada, na qual a fração de ferrita é maior que a do equilíbrio para a temperatura em questão⁽⁷⁾.

Segundo pesquisas, no metal de solda dos aços em questão são distinguidas dois tipos de austenitas secundárias. Uma delas é formada nas interfaces entre a ferrita e a austenita, na faixa de temperatura de 800 a 900°C. A outra é formada no interior da ferrita na faixa de temperatura de 800 a 1000°C. O processo de nucleação e crescimento desta austenita

acicular mostra uma cinética de curva em “C”, indicando que a transformação é controlada por difusão. A nucleação intragranular ocorre nas discordâncias e inclusões^(6,7).

A formação de austenita secundária na zona afetada pelo calor do AID SAF 2507 está intimamente relacionada com a dissolução dos precipitados de Cr_2N . O nitrogênio liberado da dissolução de Cr_2N na faixa de temperatura entre 1000 e 1200 °C, atuando como elemento estabilizador da austenita, promove a formação de austenita secundária. No entanto, um outro estudo realizado com a mesma liga, submetida a tratamentos isotérmicos, mostrou a precipitação cooperativa de γ_2 e Cr_2N nas interfaces α/γ ⁽⁶⁾.

Os teores de Cr, Mo e N da γ_2 formada no metal de solda de um AID são menores que os da austenita previamente existente na estrutura. Acredita-se que a precipitação cooperativa do Cr_2N e da γ_2 tem uma relação direta com os baixos teores de Cr e N da γ_2 , dado que o nitreto retira estes elementos da α , que posteriormente transformar-se-á em γ_2 . Desta maneira, a precipitação da γ_2 causa uma diminuição na resistência à corrosão localizada⁽⁷⁾.

Por um outro lado, devido à excelente tenacidade da γ , a precipitação da γ_2 causa uma melhora na tenacidade das juntas soldadas dos AIDs.

Mecanismo de Precipitação de Austenita nos AIDs

O mecanismo de decomposição da ferrita em austenita nos aços inoxidáveis duplex depende da temperatura na qual esta se dá. Em temperaturas elevadas (650-1200°C) a austenita é formada por nucleação e crescimento e segue uma curva de cinética em “C”, mostrando que a reação é controlada pela difusão de elementos de liga substitucionais. Já em temperaturas mais baixas (300-650°C) a transformação pode ser por um processo atômico martensítico⁽¹⁾.

A Austenita Secundária e a Resistência a Corrosão

A suscetibilidade à corrosão por pite da γ_2 foi observada experimentalmente por Nilsson, e pode ser explicada pelas baixas concentrações de Cr, Mo e Ni. Uma vez que a γ_2 é formada independentemente de precipitados pode-se atribuir o efeito da corrosão somente à γ_2 . Entretanto, em presença simultânea de fases intermetálicas, nitretos, γ_2 , os efeitos da corrosão podem ser mais agressivos⁽⁷⁾.

Simulação de ciclos térmicos de soldagem

A simulação de ciclos térmicos de soldagem, tem sido amplamente utilizada por diversos pesquisadores, e deve-se admitir que a microestrutura de um material simulado com ciclos térmicos de soldagem é de características muito semelhantes às de um material soldado, e portanto, pode-se extrapolar os resultados de microestrutura de um material simulado para as possíveis microestruturas de um material soldado.

Soldagem Multipasse dos AID

Durante a soldagem multipasse, tanto a ZF como a ZAC são reaquecidas. Isto leva a mudanças microestruturais nestas duas regiões, que dependem da microestrutura gerada em cada região, pelos ciclos térmicos precedentes. O reaquecimento repetido da ZF e da ZAC pode levar à precipitação de nitretos e fases intermetálicas. Por outro lado, a fração de austenita da ZAC aumenta quando a junta é reaquecida pelos passes sucessivos. O reaquecimento da ZACTE em temperaturas elevadas pode levar ao crescimento da austenita intergranular e à precipitação de austenita intragranular. Da mesma maneira, os nitretos são parcial ou totalmente dissolvidos, gerando um aumento no teor de nitrogênio na matriz. Como resultado, a precipitação da austenita é favorecida. Já no reaquecimento em temperaturas mais baixas, ao redor de 900°C, pode ocorrer a precipitação de nitretos de cromo tanto na ZACTE como na ZACTB.

No caso de soldagem multipasse, o controle da temperatura de entre passes é mais crítico ainda. Se esta temperatura estiver muito acima de 100 °C, se pode ter a precipitação de α' , com a conseqüente perda de tenacidade e a precipitação de γ_2 , de forma que a resistência à corrosão localizada é seriamente prejudicada.

Quanto maior a energia de soldagem menor será a velocidade de resfriamento da junta e isso aumenta a precipitação de austenita equilibrando a microestrutura. Além disso, pode favorecer a precipitação de fases intermetálicas e o crescimento de grão conforme a temperatura máxima atingida na zona afetada pelo calor. Já a uma baixa energia de soldagem, a velocidade de resfriamento torna-se alta dificultando a precipitação de austenita e produzindo uma liga com grande fração de ferrita. Isso induz a precipitação de uma grande quantidade de nitretos de cromo. Nos dois casos observa-se uma diminuição na tenacidade e na resistência à corrosão do material.

4. OBJETIVOS

- A partir de simulações do ciclo de soldagem, estudar a precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor a temperaturas elevadas de soldas multipasse realizadas em chapas finas de cinco diferentes ligas comerciais de Aços Inoxidáveis Duplex.
- Avaliar o efeito das mudanças microestruturais na resistência à corrosão localizada da junta soldada.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Com a seleção dos materiais utilizados pretendeu-se ter uma cobertura razoável das diferentes ligas disponíveis no mercado. Os materiais utilizados estão descritos a seguir e a sua composição química está mostrada na tabela 3.

Os materiais utilizados foram:

- AID de baixa e sem molibdênio, UNS S 32304;
- AID de baixa liga, UNS S 32205;
- AID de alta liga, superduplex (AISD) UNS S 32550;
- AID de alta liga, superduplex (AISD) UNS S 32750;
- AID de alta liga, superduplex (AISD) UNS S 32760.

Tabela 3: Composição química típica dos materiais que estão sendo cotados.

Designação UNS	%Ni	%Cr	%Mo	%N	%Cu	%W
S 32304	4	23	0,2	0,1	-	-
S 32205	5	22	2,8	0,15	-	-
S 32550	7	25	3,5	0,25	1,5	-
S 32750	7	25	3,8	0,28	-	-
S 32760	7	25	3,5	0,24	0,7	0,7

O UNS S32205 é o AID mais usado e conhecido no mercado. É um material que, na maioria das aplicações, supera o desempenho do aço inoxidável austenítico AISI 316 L. O UNS S32304 é o de menor valor no mercado e devido ao seu superior desempenho, quando comparado com o aço inoxidável austenítico AISI 304 L, esta tomando uma importante parcela do mercado deste material. Devido ao baixo teor de Ni e N neste material, a precipitação de austenita primária na ZF e na ZAC são dificultadas, fazendo com que o fenômeno da precipitação da austenita secundária, durante a soldagem multipasse, seja altamente favorecida. O UNS S32550 é um AISD com uma considerável adição de Cu, o que faz com que este material tenha uma elevada resistência à corrosão em ambiente contendo sulfetos.

O UNS S32750 apresenta a composição típica de um aço inoxidável super-duplex (AISD), e vem sendo amplamente usada em aplicações onde os aços inoxidáveis austeníticos convencionais não são aplicáveis. Devido a sua composição química, o fenômeno da precipitação da austenita secundária nestes materiais é dificultada. Portanto, a sua comparação com os AID UNS 32205 e 32304 se torna bastante interessante.

Finalmente, o AISD UNS S32760, pertence à mais nova família de AID disponíveis no mercado. Estes materiais possuem a composição química típica de um AISD, mas com pequenas adições de Cu e/ou W. Estes elementos de liga tem diversas funções, como:

aumentar a resistência a corrosão em ambientes contendo sulfetos no caso do Cu e a de aumentar a resistência à corrosão localizada no caso do W. No entanto, um dos principais motivadores para a adição de W nos AISD é a possibilidade de substituir, pelo menos em parte, o Mo da liga. Desta forma, pretende-se reduzir a cinética de precipitação de algumas fases intermetálicas, principalmente da fase sigma.

Neste trabalho os corpos de prova dos 5 AIDs sofreram simulação dos ciclos térmicos de soldagem, tendo sofrido caracterização metalográfica posterior para quantificar a fração volumétrica de fases e o tamanho de grão. Foram avaliados posteriormente quanto a resistência à corrosão em ensaios de polarização cíclica.

Como Recebido

O material foi apresentado na forma de chapas laminadas e devidamente identificado.

Preparação dos corpos de prova

O corte inicial dos corpos de prova a partir das chapas foi realizado com serra mecânica usando óleo de refrigeração. Posteriores cortes em disco de diamante foram realizados, e os corpos de prova finais foram usinados para se adequar ao uso do sistema Gleeble® 1500.

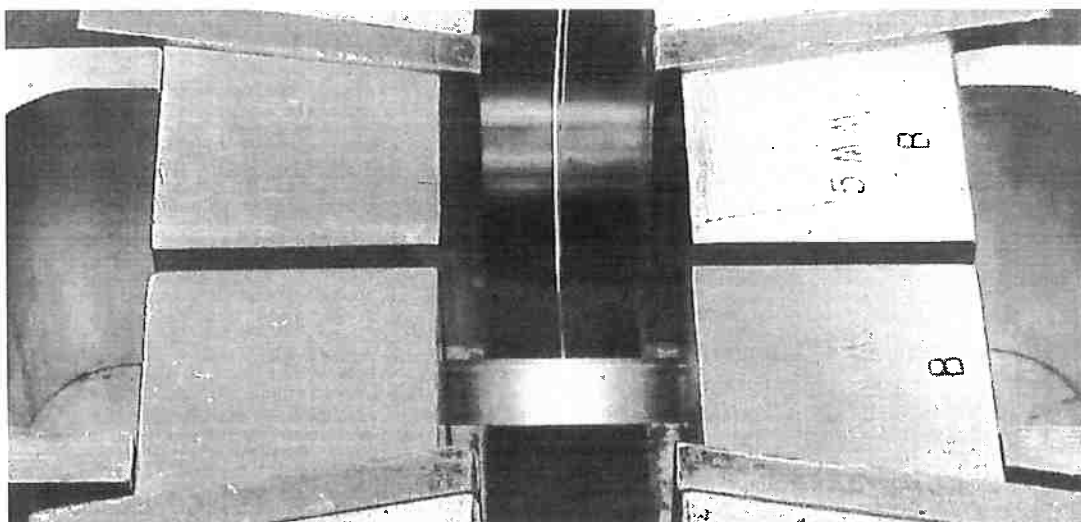


Figura 6: Detalhe da montagem do corpo de prova no equipamento Gleeble® 1500.

Análise Microestrutural

Microscopia Ótica

Os corpos de prova para análise metalográfica serão montados a quente em baquelite e lixados até lixa de grana 1000. Em seguida foi realizado o polimento automático com pasta de diamante na sequência 6, 3 e 1 μm de tamanho médio de partícula. Finalmente, foi realizado um polimento automático usando uma suspensão coloidal de sílica, com tamanho médio de partícula de 0,06 μm . Posteriormente, os corpos de prova foram atacados eletroliticamente em uma solução de 40%vol de HNO_3 e 60%vol água, sendo feito em duas etapas. Na primeira etapa, na qual visa-se revelar as interfaces e contornos de grão, aplica-se uma tensão de 1-1,2 V por 2 minutos. Na segunda, onde se quer diferenciar a ferrita e as austenitas primária e secundária entre si, aplica-se uma tensão de 0,7-0,8 V durante aproximadamente 7 minutos. Este ataque tem as vantagens de ser altamente reprodutível e não atacar as regiões adjacentes aos nitretos de cromo e, assim, evitar que estes sejam arrancados do CP.

A microscopia ótica foi utilizada para caracterizar o material como-recebido e também os simulados, uma vez que a preparação das amostras não diferiu em nenhum dos casos.

Metalografia Quantitativa

Toda a caracterização da microestrutura dos AIDs será feita sobre um corte ao longo da espessura da chapa, paralelo à direção de laminação desta.

O ataque eletrolítico descrito no item anterior permite uma excelente diferenciação entre α e γ . Desta forma a medição da fração de ferrita e austenita assim como a medida de tamanho de grão tem sido realizada num analisador de imagens.

Tamanho de grão

O tamanho de grão da ferrita dos corpos de prova solubilizados foi determinado mediante a contagem do número de contornos de grão (N) que interceptam uma linha teste circular de raio conhecido (R_T). A contagem foi feita em 20 campos para cada corpo de prova. O tamanho do grão da ferrita (d_α) bem como o da austenita (d_γ) são dados pela seguinte Equação 1:

$$d_i = \frac{V_i}{N_{Li}} \quad (1)$$

Fração volumétrica de fases

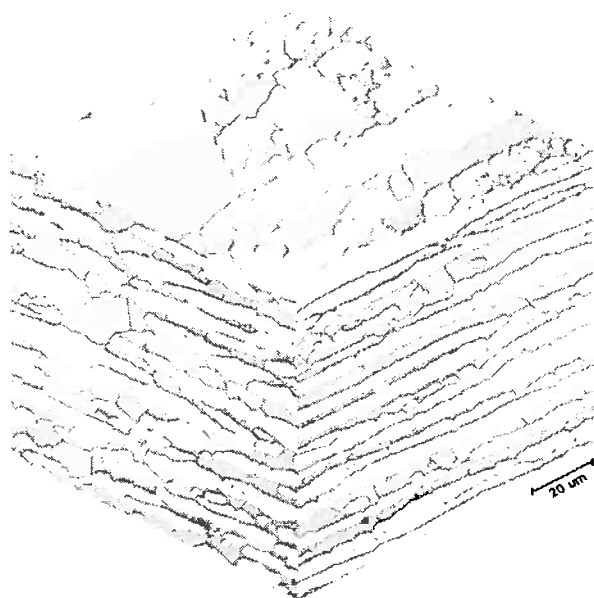
A fração volumétrica de fases foi determinada mediante ensaio no Quantimet 550, que analisa a diferença de cor da imagem captada pela lente da câmera acoplada ao microscópio. Para aumentar a precisão da medida, esse ensaio foi realizado com aumento de 500x, em diversos campos do corpo de prova. O parâmetro medido foi, em alguns momentos a fração volumétrica de ferrita (V_α), e em outros a fração volumétrica de austenita (V_γ). Assumindo ferrita e austenita como sendo as únicas fases presentes, sabemos que suas frações volumétricas se relacionam pela Equação 2:

$$V_\alpha = 1 - V_\gamma \quad (2)$$

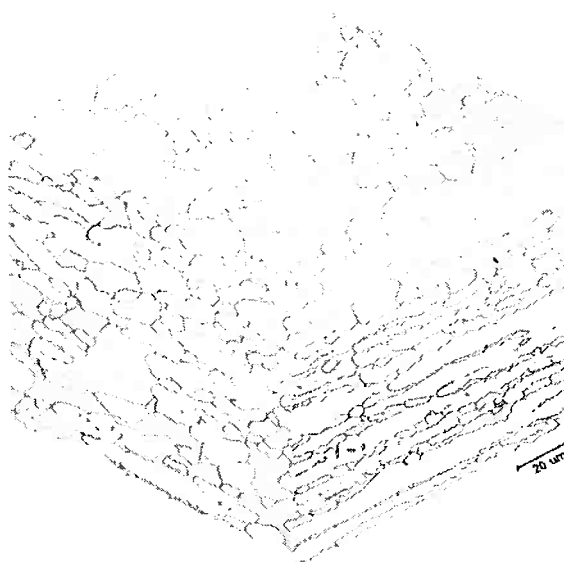
Fotografias

Foi utilizada uma câmera fotográfica digital acoplada ao microscópio para fotografar as amostras metalográficas, utilizando-se definição média e luz do microscópio sem filtros ou polarizadores.

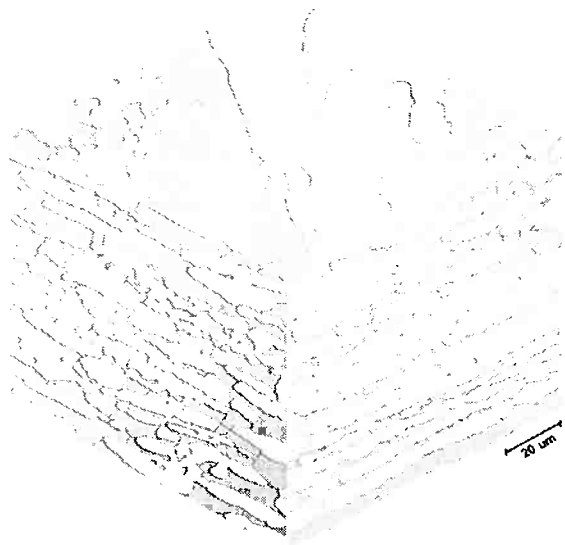
Foram feitas as seguintes montagens de fotos para caracterizar os materiais como-recebido.



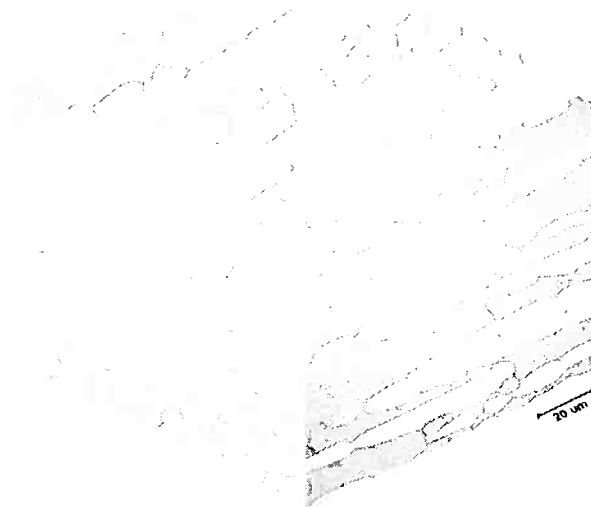
UNSS 32205



UNSS 32304



UNSS 32750



UNSS 32550



UNSS 32760

Ensaio de corrosão

A resistência à corrosão localizada nos AIDs é seriamente comprometida pela precipitação de fases intermetálicas⁽¹¹⁻¹²⁾ e γ_2 ⁽¹³⁾. Assim, a resistência à corrosão por pites, que é um tipo

de corrosão localizada, foi avaliada mediante ensaio potenciodinâmico: o ensaio de Polarização Cíclica que mede (através de potenciostato) os potenciais de pitting e de proteção para cada material. Este ensaio foi realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 3,5% (em peso) de NaCl, nas temperaturas de 25, 35, 50 e 75 °C. A taxa de variação de potencial foi de 1 mV/s, a densidade máxima de corrente 0,001 A/cm² e o tempo de exposição de 5 minutos.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mudanças Microestruturais

Os gráficos a seguir mostram a variação da porcentagem de austenita conforme os diversos passes de soldagem:

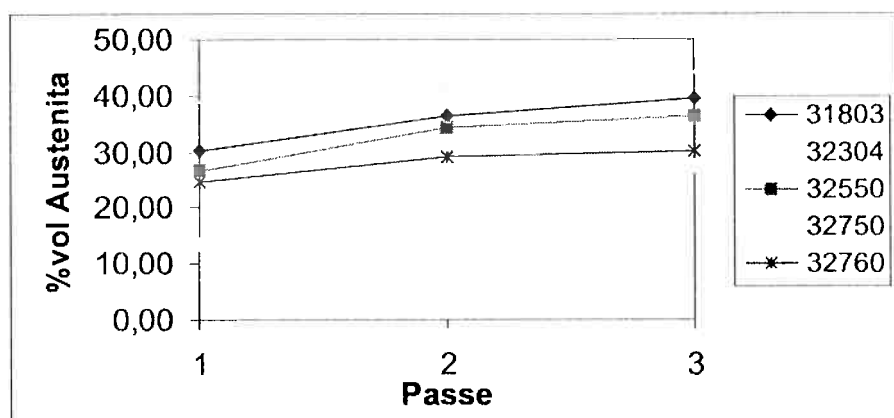


Figura 7: Porcentagem de austenita x passes para energia de soldagem 0,6 KJ/mm.

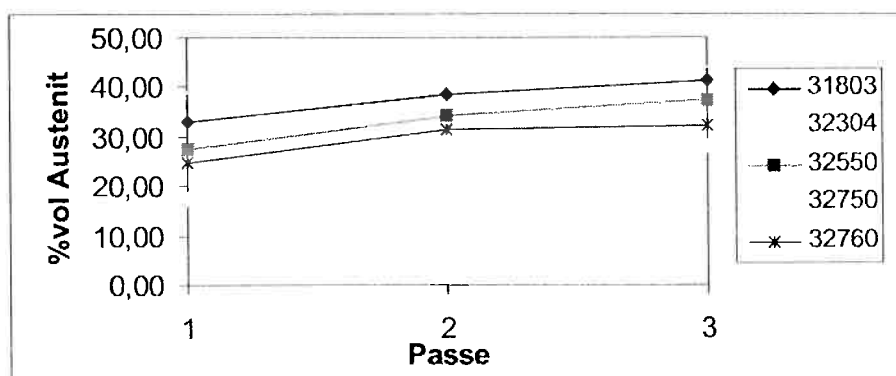


Figura 8: Porcentagem de austenita x passes para energia de soldagem 0,8 KJ/mm.

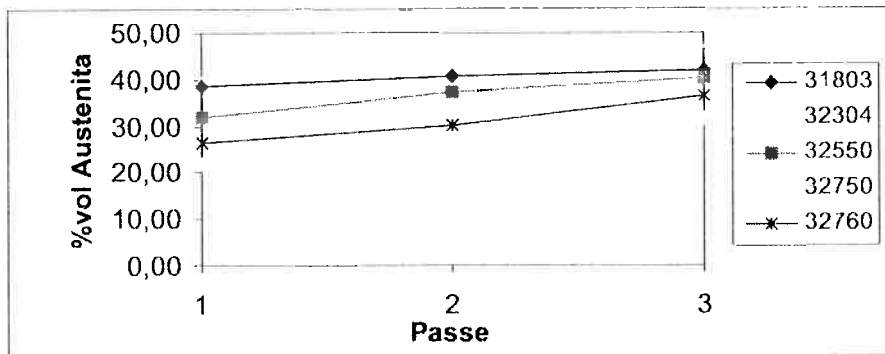


Figura 9: Porcentagem de austenita x passes para energia de soldagem 1,0 KJ/mm.

Analisando os gráficos pode-se observar que a cada passe de soldagem a fração de austenita aumenta. Isso acontece porque em cada passe, tanto a zona fundida como a zona afetada pelo calor são reaquecidas, acarretando na precipitação de nitretos e fases intermetálicas e também aumentando a fração de austenita.

0,6KJ/mm	PASSE			ANOVA
Liga	1	2	3	F
31803	30,22	36,42	39,43	13,68
32304	13,60	23,96	27,28	47,08
32550	26,74	34,47	36,40	27,60
32750	38,92	41,43	44,27	4,14
32760	24,70	29,29	30,13	10,66
0,8 kJ/mm	PASSE			
Liga	1	2	3	F
31803	32,98	38,61	41,48	16,25
32304	17,16	23,92	28,05	23,59
32550	27,45	34,26	37,38	7,52

32750	39,08	41,85	44,25	10,57
32760	24,81	31,62	32,24	3,08
1,0 kJ/mm	PASSE			
Liga	1	2	3	F
31803	38,83	40,68	41,92	1,13
32304	21,95	24,40	31,35	14,67
32550	31,80	37,56	40,46	8,74
32750	40,19	43,01	47,05	7,05
32760	26,31	30,07	36,57	12,20

Tabela 4: Fração de austenita para cada energia e para cada passe de soldagem

A tabela 4 mostra que quanto maior a energia de soldagem, maior é a porcentagem de austenita.

Liga	31803		
Energia	0.6 KJ/mm	0.8 K/mm	1.0 KJ/mm
Tam. Grão	119,65	143,01	169,17
Liga	32304		
Energia	0.6 KJ/mm	0.8 K/mm	1.0 KJ/mm
Tam. Grão	161,97	185,2	226,85
Liga	32550		
Energia	0.6 KJ/mm	0.8 K/mm	1.0 KJ/mm
Tam. Grão	94,8	98,15	99,34
Liga	32750		
Energia	0.6 KJ/mm	0.8 K/mm	1.0 KJ/mm

Tam. Grão	94,75	97,42	97,06
Liga	32760		
Energia	0.6 KJ/mm	0.8 K/mm	1.0 KJ/mm
Tam. Grão	100,74	110,67	119,56

Tabela 5: Tamanho de grão para cada energia de soldagem.

Aumento = 5x D = 635µm Lt = 1995µm

Observando a tabela 5 pode-se dizer que quando se aumenta a energia de soldagem, o tamanho de grão da liga aumenta, pois há maior tempo para o grão crescer.

Resistência à corrosão localizada

A avaliação da resistência à corrosão por pites, que é um tipo de corrosão localizada, foi realizada mediante ensaios de polarização cíclica numa solução aerada de 3,5%_{peso} de NaCl, nas temperaturas de 25, 35, 50, 75 °C. Posteriormente aos ensaios de corrosão os CPs foram polidos para sua observação no microscópio óptico e, desta forma, poder determinar os lugares de nucleação dos pites. Foram estudados os materiais de base no seu estado como-recebidos e os CPs dos materiais submetidos à simulação da ZACTE. A seguir temos os resultados para cada um dos grupos mencionados.

Metais de base

Inicialmente foram realizados testes nos metais de base, no estado como-recebido a 25 °C. Todos os materiais com exceção do AID UNS S32304, apresentaram potenciais de pite acima dos 1000 mV. Esta diferença de comportamento desta liga é explicada pela menor quantidade de elementos de liga, principalmente Mo e N neste material.

Por outro lado, devido à elevada resistência a corrosão do restante das ligas estudadas, o seu potencial de pite é muito elevado, com o qual o fenômeno de aumento da densidade de corrente devido à formação e crescimento do pite fica sobreposto com a reação eletroquímica de geração de oxigênio a partir do íon OH⁻ ($4\text{HO}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$).

Desta forma, fica bastante difícil determinar o potencial de pite. Portanto optou-se por realizar testes em temperaturas maiores, com o qual o potencial de pite pode ser reduzido e desta forma esclarecer o problema acima descrito.

Foi assim que se optou por ensaiar os dois AIDs (UNS S32304 e S32205) na temperatura de 35 °C e os três AISD (UNS S32550, UNS S32750 e UNS S32760) por serem ligas com propriedades de corrosão superiores, na temperatura de 50 °C.

No caso dos ensaios a 35 °C, o AID UNS S32304, apresentou queda no seu potencial de pite, mas no caso do AID UNS S32205, este se manteve acima dos 1000 mV. Desta forma, passou-se a testar todos os materiais a 50 °C, com exceção do AID UNS S32304. Nesta temperatura verificou-se uma queda no potencial de pite do AID UNS S32205, mas os outros materiais mantiveram potenciais de pite elevados.

Passou-se então a testar os materiais a 75 °C. Mas não se obteve queda no potencial de pite dos três AISD. O que foi observado foi um aumento bastante considerável da dispersão dos resultados para as temperaturas de 50 e 75 °C. Este aumento na dispersão deve-se a fatores como a convecção na solução, que começam a ser importantes nestas temperaturas.

Um comportamento que foi bastante claro, foi uma tendência a redução do potencial de proteção, de todas as ligas, com o aumento da temperatura de ensaio.

Deve-se chamar atenção para o fato da utilização de um eletrodo de referência diferente para os ensaios a 50 e 75 °C. Dado que o eletrodo saturado de calomelano não deve ser utilizado em temperaturas elevadas, nestes casos foi utilizado o eletrodo saturado de Ag/AgCl. No entanto, todos os potenciais aqui apresentados, incluindo os gráficos, foram corrigidos e todos são apresentados com relação ao eletrodo de calomelano.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados dos ensaios realizados nas temperaturas de 25, 35, 50 e 75 °C. Nas Figuras 10 a 12 são mostradas a título de exemplo algumas das curvas de polarização dos ensaios acima citados. A partir destes ensaios foram determinados os potenciais de pite e de proteção. O potencial de pite é aquele no qual a corrente cresce abruptamente, o qual geralmente é bastante evidente, mas teve-se alguns ensaios nos quais a sua determinação não foi tão simples assim, como por exemplo o ensaio do AID UNS S32304 a 35 °C mostrado na Figura 11. Pela sua vez o potencial de proteção é aquele no

qual o pite repassiva e portanto deixa de crescer. Para a determinação do potencial de proteção existem vários critérios. O mais tradicionalmente utilizado é o potencial no qual a curva de descida cruza com a curva de subida do potencial. Porém, este critério está em desuso. Um outro critério, atualmente com maior aceitação, para a determinação do potencial de proteção, é aquele potencial no qual a corrente se torna catódica. Foi este último critério o aplicado neste trabalho.

Em geral as curvas de polarização cíclica mostram um comportamento típico de materiais passivos. Em algumas das curvas, principalmente nas do AID UNS S32304, no seu trecho de subida, observam-se flutuações na corrente, as quais são originadas pela formação de pites instáveis, isto é a quebra da película passiva dando lugar a formação de pites, os quais repassivam rapidamente.

Finalmente, levando-se em conta os potenciais de pite e a forma mais comportada das curvas dos ensaios, optou-se pela realização do restante dos ensaios a 50 °C. Porém, deve-se chamar a atenção para o fato do AID UNS S32304 não ser testado na temperatura de 50 °C, pois isto levaria a um achatamento dos dados medidos, dificultando a detecção de diferença de comportamento entre os CP submetidos a ciclos térmicos diferentes.

Tabela 6: Potenciais [mV] de pite de proteção (ECS) dos materiais de base, determinados mediante ensaio de polarização cíclica.

Temperatura	25°C		35°C		50°C		75°C	
Designação UNS	Epit	Eprot	Epit	Eprot	Epit	Eprot	Epit	Eprot
S32304	535 ± 52	-65 ± 66	332	-192				
S32205	1070 ± 31	407 ± 63	1060	338	796 ± 76	-116 ± 60	355	-156
S32550	1034 ± 4	598 ± 72			1065 ± 44	336 ± 51	1003 ± 69	154 ± 237
S32750	1048 ± 18	432 ± 58			1069 ± 70	122 ± 116	1149 ± 131	45 ± 178
S32760	1063 ± 4	526 ± 85			1038 ± 39	290 ± 75	1103 ± 17	-55 ± 12

Quanto à comparação dos potenciais de pite dos materiais, fica bastante claro que o material com a menor resistência a corrosão localizada é o AID UNS S32304, seguido pelo AID UNS S32205 e finalmente os três AISD (UNS S32550, S32750 e S32760) apresentam resistências bem mais elevadas, mas sem diferenças apreciáveis entre eles. A menor

resistência a corrosão localizada do AID UNS S32304 é um comportamento esperado devido à menor quantidade de elementos de liga neste material. O valor intermédio de resistência à corrosão localizada do AID UNS S32205 também é explicado pela sua composição química.

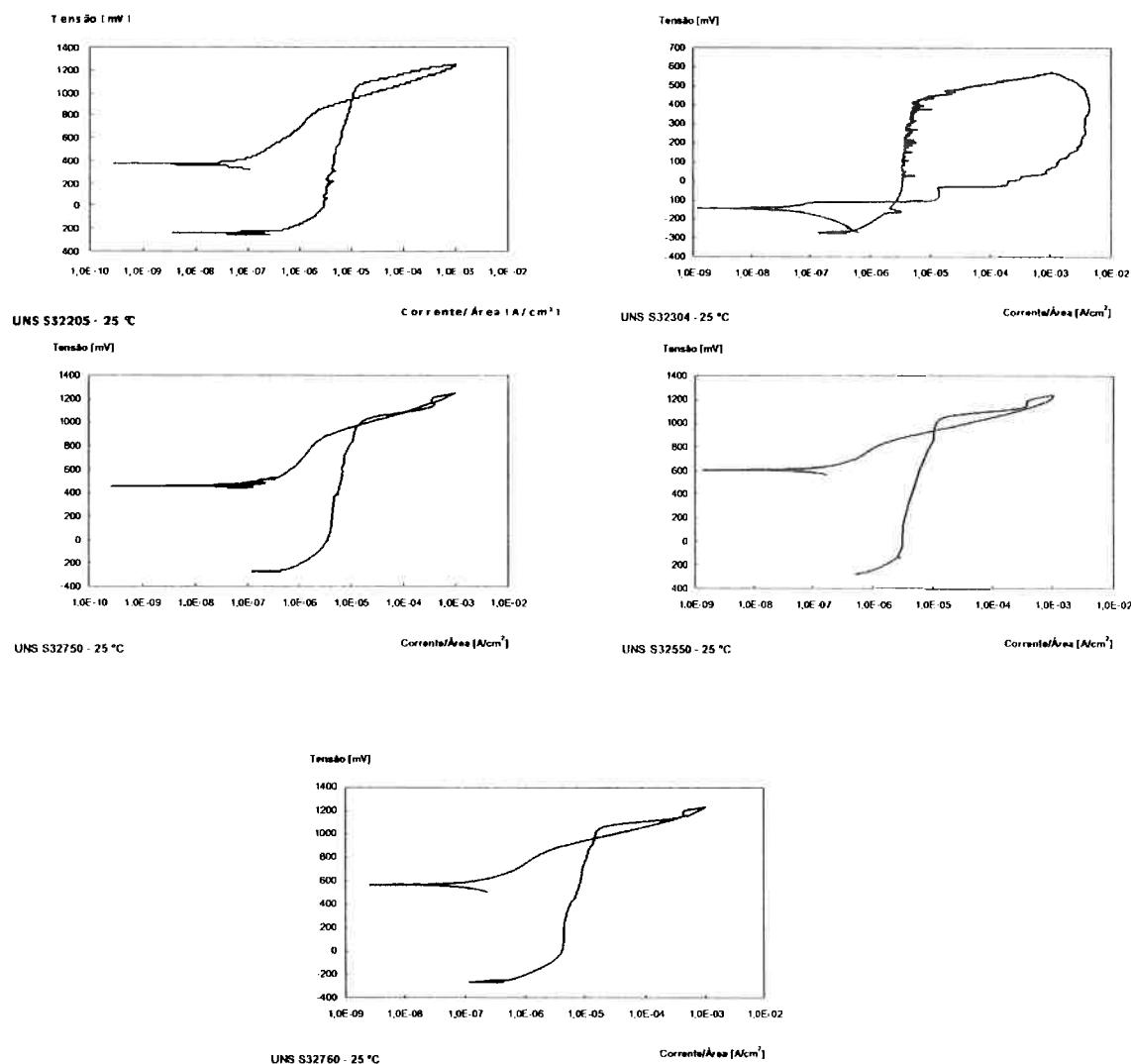
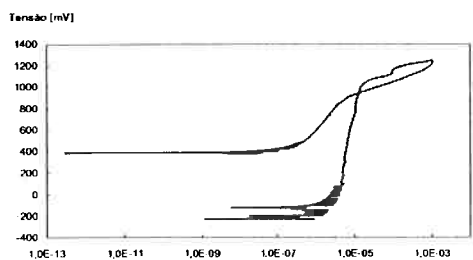
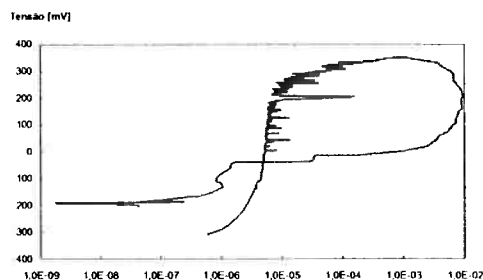


Figura 10: Curvas de polarização dos materiais de base, levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente areada de 3,5 % peso de NaCl, na temperatura de 25 °C.

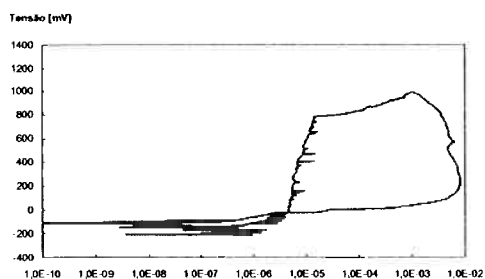


UNS S32205 - 35 °C

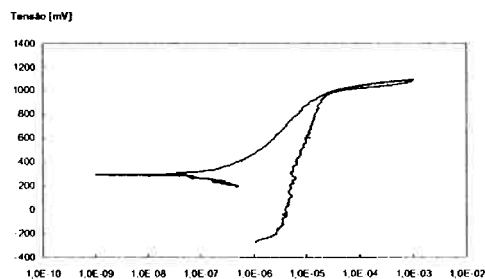


UNS S32304 - 35 °C

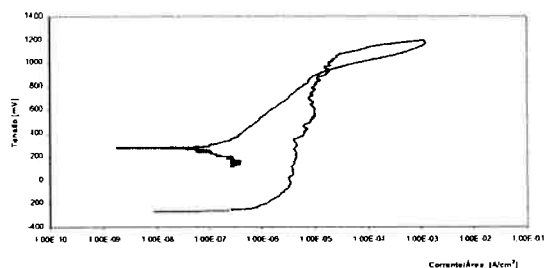
Figura 11: Curvas de polarização dos materiais de base, levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente areada de 3,5 %peso de NaCl, na temperatura de 35 °C.



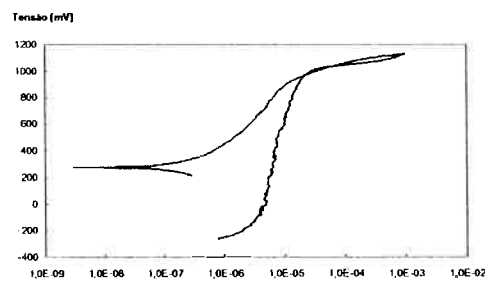
UNS S32205 - 50 °C



UNS S32550 - 50 °C



UNS S 32750 - 50°C



UNS S32760 - 50 °C

Figura 12: Curvas de polarização dos materiais de base, levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente areada de 3,5 %peso de NaCl, na temperatura de 50 °C.

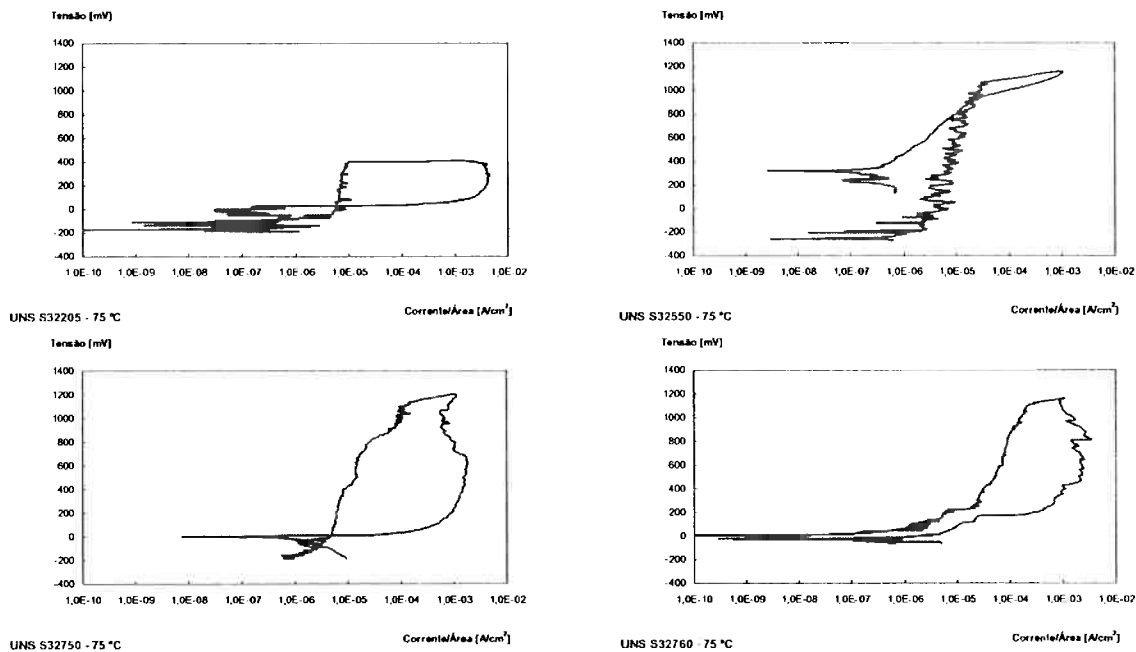


Figura 13: Curvas de polarização dos materiais de base, levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente areada de 3,5 %peso de NaCl, na temperatura de 75 °C.

Na Figura 14 é apresentada graficamente a relação existente entre o PREW (Índice de resistência à corrosão por pites) e os potenciais de pite medidos nas ligas estudadas no estado como-recebido. Segundo a regressão linear dos dados, a relação PREW-Potencial de Pite muda com a temperatura de ensaio, sendo que, com o aumento da temperatura, o efeito do PREW no potencial de pite se faz maior.

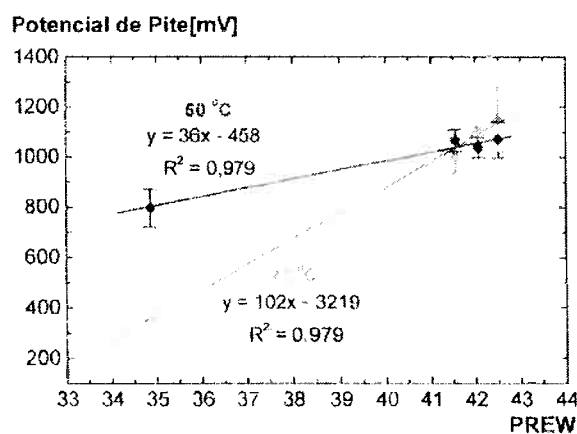


Figura 14: Relação entre o potencial de pite e o PREW para duas diferentes temperaturas de ensaio⁽⁸⁾.

Materiais submetidos à simulação da ZACTE

Os CPs correspondentes a região da raiz da ZACTE, também foram submetidos ao teste de polarização cíclica, sob as mesmas condições que os materiais no estado como-recebido. Estes testes visaram verificar a verdadeiro efeito da soldagem multipasse na resistência à corrosão por pites da ZACTE.

Foram realizados seis testes para cada condição e foram descartados os testes com os maiores e menores valores de PPit (Potencial de pite). Na Tabela 7 são apresentadas as médias dos resultados obtidos. Como pode ser vista na tabela, os resultados foram submetidos à teste de variância (nível de significância de 1 %) para determinar se existem diferenças estatisticamente relevantes entre as medias apresentadas. Nesta tabela, o fator de variância (F) é apresentado em azul quando as medias são diferentes e em vermelho quando estas são iguais. Assim, verifica-se que a única mudança estatisticamente significativa foi sofrida pelo AISD UNS S32550 quando soldado com uma energia de 1,0 kJ/mm, tendo-se um importante aumento do potencial de pite do primeiro para o terceiro passe.

No caso do potencial de proteção (PProt), os resultados foram tão aleatórios que não se considerou pertinente submeter estes a testes de variância. Deve-se ressaltar que este comportamento dos resultados do PProt não é incomum.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados de PPit em termos relativos ao PPit de cada liga no seu estado como-recebido. Desta forma são mais facilmente visualizadas as mudanças. Em termos gerais verificou-se um, leve aumento no PPit do primeiro para o terceiro passe. Este resultado era esperado, pois durante a execução do segundo e terceiros passes constatou-se o aumento da fração de γ , a diminuição da quantidade de nitretos e a redistribuição dos elementos de liga.

Os três AISD (UNS S32550, S32750 e S32760) apresentaram uma recuperação total do seu PPit com relação ao valor inicial do metal de base, após o 3º passe, isto para as duas energias de soldagem estudadas. Após o primeiro passe, o AISD UNS S32550 apresentou uma recuperação de aproximadamente 95 % do seu PPit inicial. Por sua vez, o AISD UNS S32750 recuperou aproximadamente 90 % do PPit. Finalmente, o UNS S32760 recuperou 100 % do seu potencial de pite original. Desta forma, em termos reais de soldagem os três

AISD apresentaram um comportamento exemplar quanto a sua recuperação total da resistência à corrosão da ZACTE após a terceiro passe, sendo que esta recuperação já foi quase total após a primeiro passe.

Tabela 7: Potenciais de pite e proteção (ECS) dos materiais submetidos a simulação térmica. Ensaio de polarização cíclica.

Designação UNS	Potencial de Pite [mV]					Potencial de Proteção [mV]		
	Como-Recebido	Passes	Energia de Soldagem [kJ/mm]		Anova F	Como-Recebido	Energia de Soldagem [kJ/mm]	
			0,6	1,0			0,6	1,0
32304	535 ± 52	1	436 ± 58	414 ± 67	0,24	-65 ± 66	-67 ± 12	-151 ± 15
		3	461 ± 37	463 ± 50	0,01		-154 ± 45	-91 ± 58
		F	0,55	1,33				
32205	796 ± 76	1	406 ± 84	448 ± 49	0,48	-116 ± 60	-39 ± 73	-94 ± 193
		3	531 ± 92	631 ± 95	2,11		-109 ± 32	-115 ± 63
		F	3,82	8,9				
32550	1065 ± 44	1	1033 ± 56	986 ± 43	1,69	336 ± 51	-105 ± 79	-124 ± 51
		3	1040 ± 14	1074 ± 24	5,41		393 ± 104	30 ± 168
		F	0,06	11,94				
32750	1069 ± 70	1	937 ± 83	998 ± 31	0,73	122 ± 116	621 ± 122	564 ± 114
		3	1050 ± 27	1024 ± 54	1,82		402 ± 29	372 ± 176
		F	6,74	0,67				
32760	1038 ± 39	1	1049 ± 51	1067 ± 15	0,44	290 ± 75	-75 ± 48	-98 ± 79
		3	1054 ± 57	1066 ± 56	0,08		170 ± 207	93 ± 105
		F	0,02	0,01				

No caso dos dois AIDs (UNS S32304 e S32205), a resistência à corrosão por pites da região estudada da ZACTE foi prejudicada pela realização da soldagem. Para o AID UNS S32304 o PPit foi recuperado até aproximadamente 85% do seu valor inicial, sem serem notadas diferenças entre as duas energias de soldagem. No AID UNS S32205 o PPit foi recuperado até 70 ou 80 % do seu valor inicial, tendo-se uma recuperação um pouco maior para a energia de soldagem maior. Neste último material, teve-se uma recuperação maior do 1º para a 3º passe, para as duas energias de soldagem.

Tabela 8: Fração do potencial de pite no estado como-recebido após o tratamento térmico a 1350 °C e a simulação da ZACTE, para todas as ligas estudadas.

Designação UNS	Fração do Potencial de Pite no Estado Como-Recebido [%]				
	Como-Recebido	Tratamento Térmico 1350 °C	Passes	Energia de Soldagem [kJ/mm]	
				0,6	1,0
S32304	100 ± 10	64 ± 4	1	81 ± 11	77 ± 13
			3	86 ± 7	87 ± 9
S32205	100 ± 10	62 ± 6	1	51 ± 11	56 ± 6
			3	67 ± 12	79 ± 12
S32550	100 ± 4	82 ± 9	1	97 ± 5	93 ± 4
			3	98 ± 1	101 ± 2
S32750	100 ± 7	86 ± 1	1	88 ± 8	93 ± 3
			3	98 ± 2	96 ± 5
S32760	100 ± 4	85 ± 6	1	101 ± 5	103 ± 1
			3	102 ± 5	103 ± 5

Todos estes resultados mostram como a resistência à corrosão por pite das soldas multipasse não foi modificada com a energia de soldagem utilizada, isto para as energias de soldagem estudadas (0.6, 0.8, 1.0 kJ/mm).

Nas Figuras 15 a 19 são mostradas as curvas de polarização das cinco ligas estudadas, correspondentes a região da ZACTE estudada.

Como pode ser vista nas Figuras 15 e 16, o formato das curvas de polarização correspondentes aos ensaios de polarização cíclica na ZACTE dos AIDs UNS S32304 e S32205, são os mesmos mostrados por estes materiais no estado como-recebido e não mostram nenhuma mudança importante de uma energia de soldagem para a outra nem de um passe para três passes. Verifica-se em todas estas curvas um loop bastante grande, que é compatível com a menor resistência à corrosão localizada destas ligas nas temperaturas de ensaio e, conseqüentemente, com o grande tamanho dos pites encontrados nestes materiais. Outra característica bastante evidente destas curvas é a instabilidade da corrente na subida do potencial, o que pode ser explicado como a formação de pites instáveis.

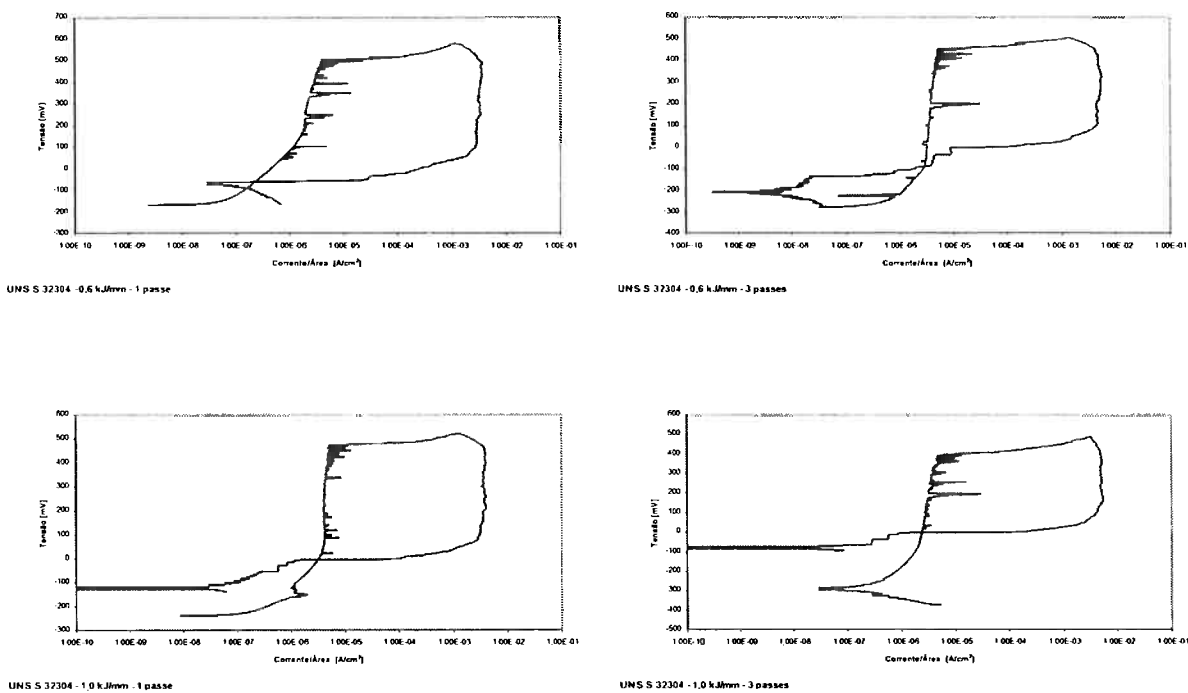


Figura 15: Curvas de polarização dos CPs submetidos a simulação térmica da região da raiz da ZACTE do AID UNS S32304.

Por outro lado nas Figuras 17 e 19 são mostradas as curvas de polarização correspondentes aos ensaios de polarização cíclica da ZACTE dos AIDs UNS S32550 e S32760. Observa-se nestas figuras que as curvas dos CPs após a realização do primeiro passe, isto para as

duas energias de soldagem, apresentam um formato diferente daquele do metal de base. Nestes casos, as curvas apresentam loops maiores e potencial de proteção bem menores, o que indica pites de tamanho maior. O potencial de proteção, pela sua parte, é bastante dependente da composição química matriz, pois tem a ver com a capacidade do pite de se repassivar. Portanto, após o primeiro passe se tem uma maior quantidade de ferrita, com o qual o seu conteúdo de Cr e Mo é menor e, desta forma, a sua capacidade de repassivar um pite é menor, o que é claramente observado nas curvas.

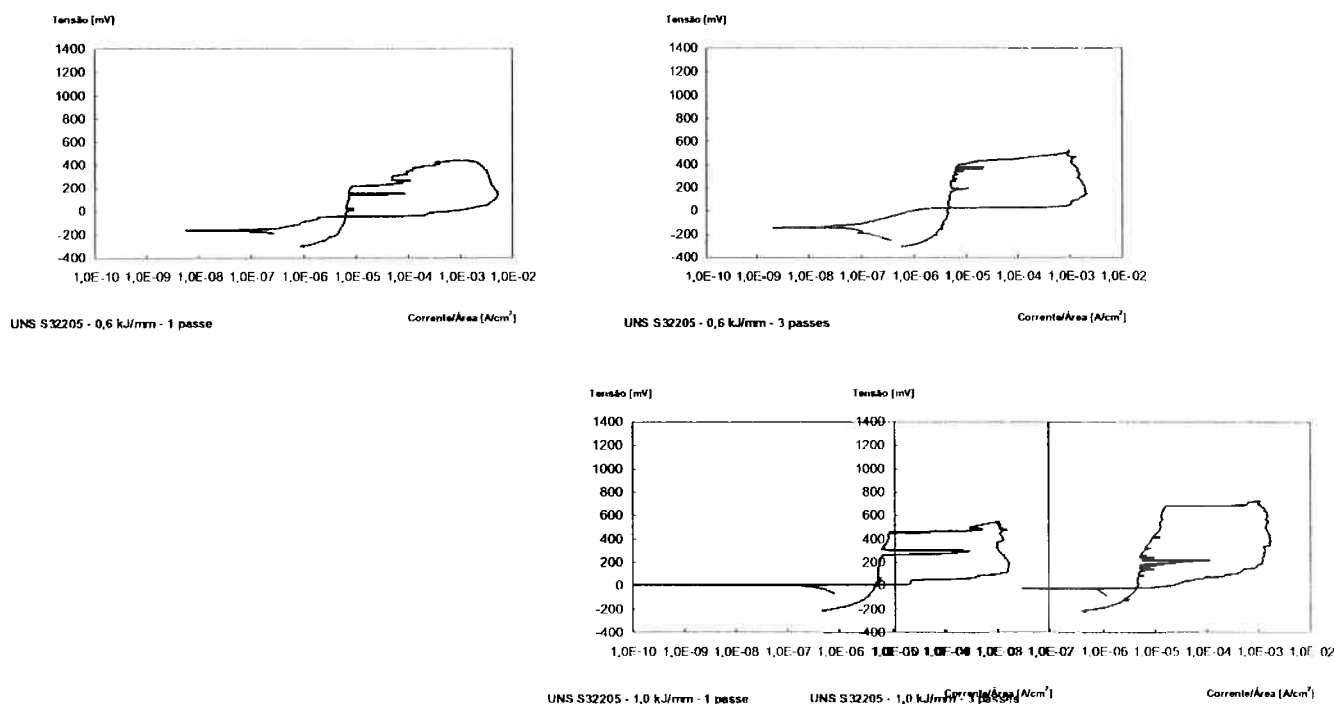


Figura 16: Curvas de polarização dos CPs submetidos a simulação térmica da região da raiz da ZACTE do AID UNS S32205

Finalmente, na Figura 18 são mostradas as curvas de polarização correspondentes à ZACTE do AISD UNS S32750. Como pode ser observado nesta figura também não se teve nenhuma mudança importante no formato das curvas tanto com relação aos metais de base, como entre as diversas energias de soldagem. O pequeno loop formado nestas curvas indica

pites não muito grandes. Assim, este material se mostra detentor do melhor comportamento sobre o aspecto da resistência a corrosão localizada na ZACTE.

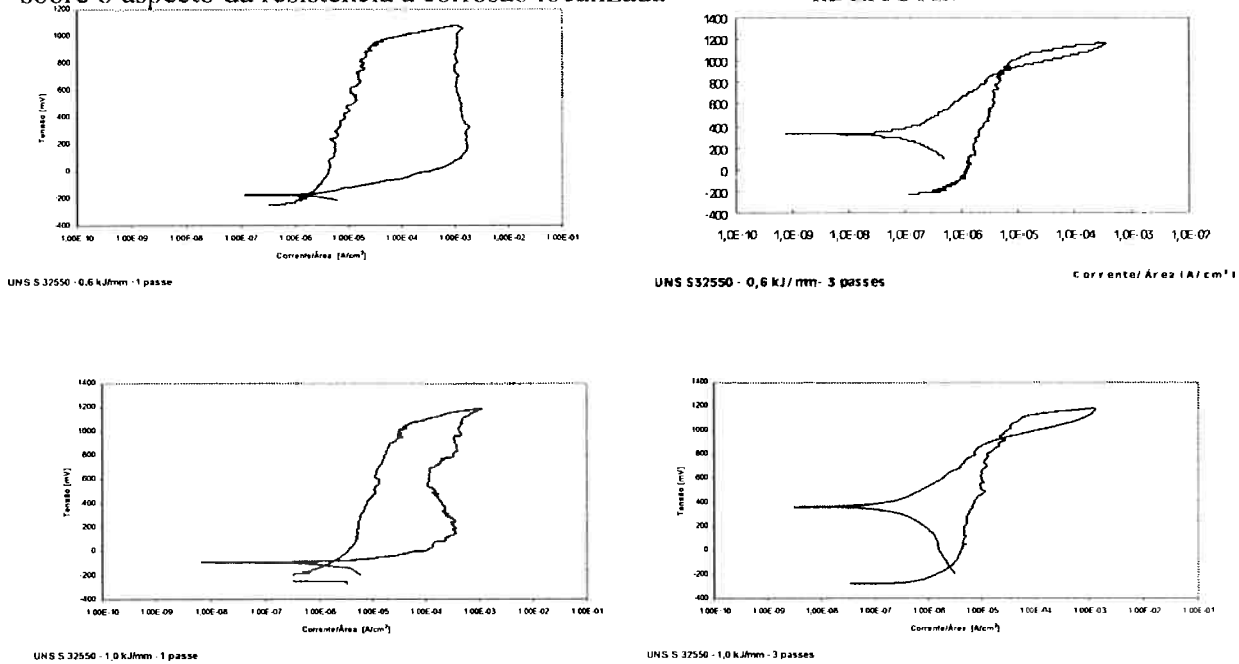


Figura 17: Curvas de polarização dos CPs submetidos a simulação térmica da região da raiz da ZACTE do AID UNS S32550.

Uma parte importante dos ensaios de corrosão realizados é a observação dos pites para a determinação de:

- Os lugares de início dos mesmos
- As fases que dissolvem preferencialmente
- O tamanho dos pites formados

Nas Figuras 20 a 24 são mostrados alguns dos pites formados na ZACTE das cinco ligas estudadas. Os pites mostrados são do tamanho típico observado em cada um dos CPs.

Através da observação dos pites verificou-se como o tamanho do loop na curva de polarização correspondeu bastante bem com o tamanho dos pites observados para cada um dos ensaios. A título de exemplo, é interessante observar as curvas de polarização correspondentes ao AISD UNS S32750 (Figura 18) e ao AID UNS S32304 (Figura 15) e

comparar com os tamanhos dos pites formados nestes corpos de prova, mostrados nas Figuras 20 e 23.

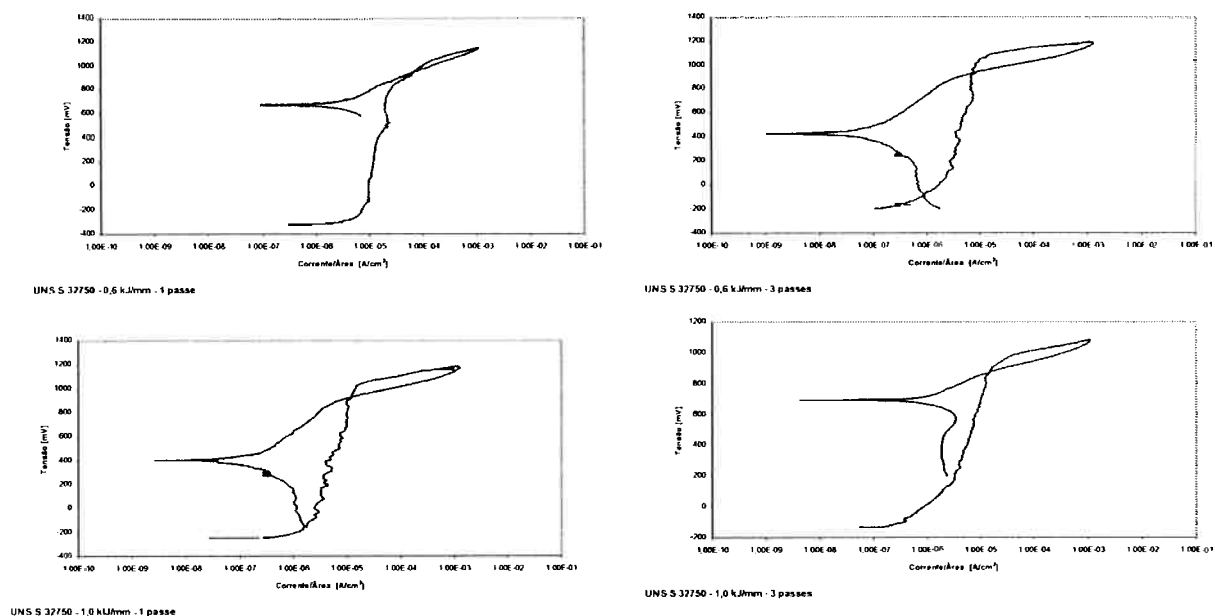


Figura 18: Curvas de polarização dos CPs submetidos a simulação térmica da região da raiz da ZACTE do AID UNS S32750.

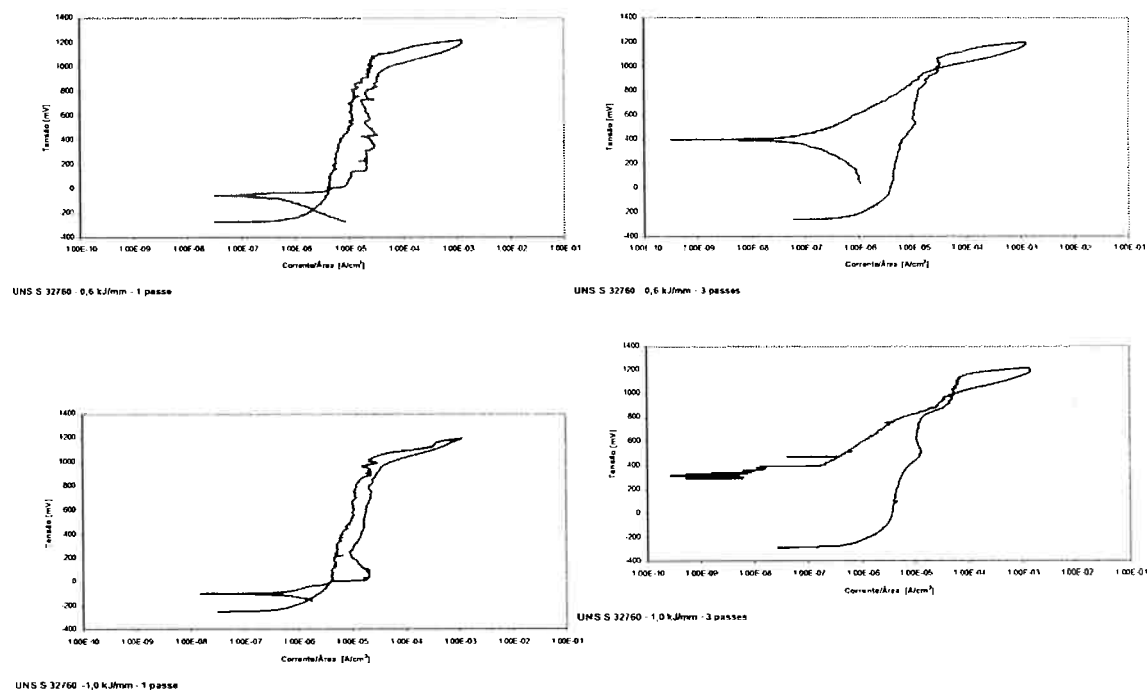


Figura 19: *Curvas de polarização dos CPs submetidos a simulação térmica da região da raiz da ZACTE do AID UNS S32760.*

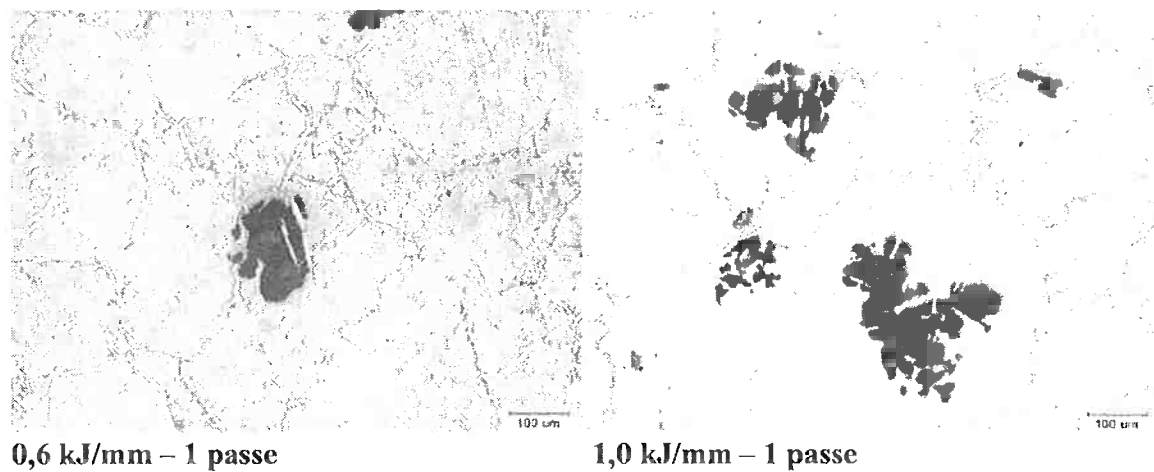


Figura 20: *Aparência dos pites formados na ZACTE do AID UNS S32304*

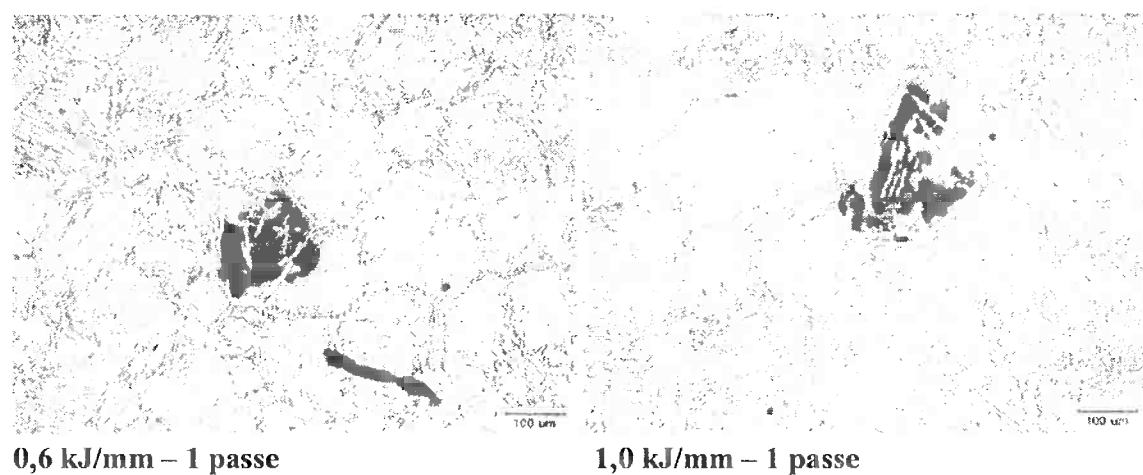


Figura 21: *Aparência dos pites formados na ZACTE do AID UNS S32205.*

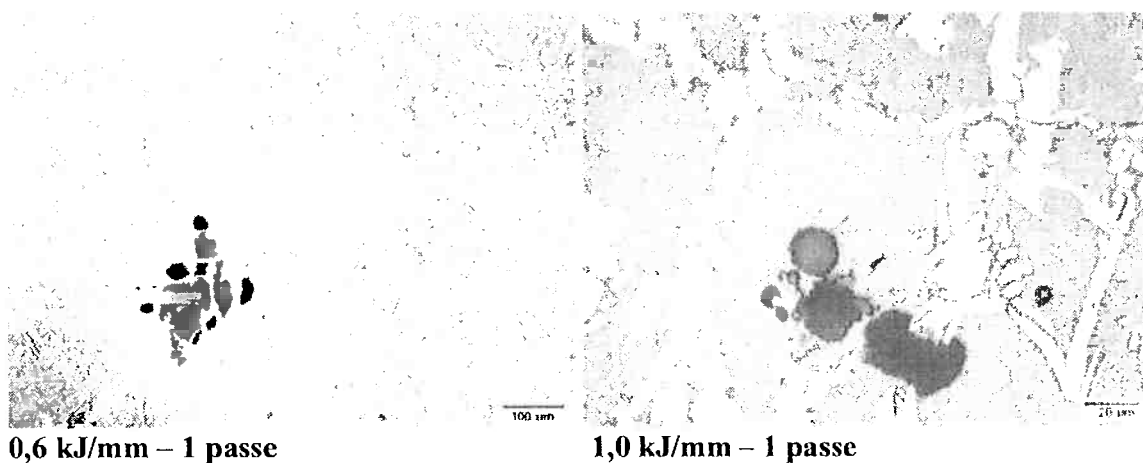


Figura 22: Aparência dos pites formados na ZACTE do AID UNS S32550.

Quanto aos lugares de início dos pites, nas Figuras 23 e 25 são apresentados detalhes de pites que começaram a se formar na ZACTE. Como pode ser visto nestas figuras, os pites se formam preferencialmente nas interfaces α/γ . Também foi observado com alguma frequência a formação de pites nas colônias de γ_2 intragranular e nas inclusões, a partir das quais precipitaram austenitas intragranulares.

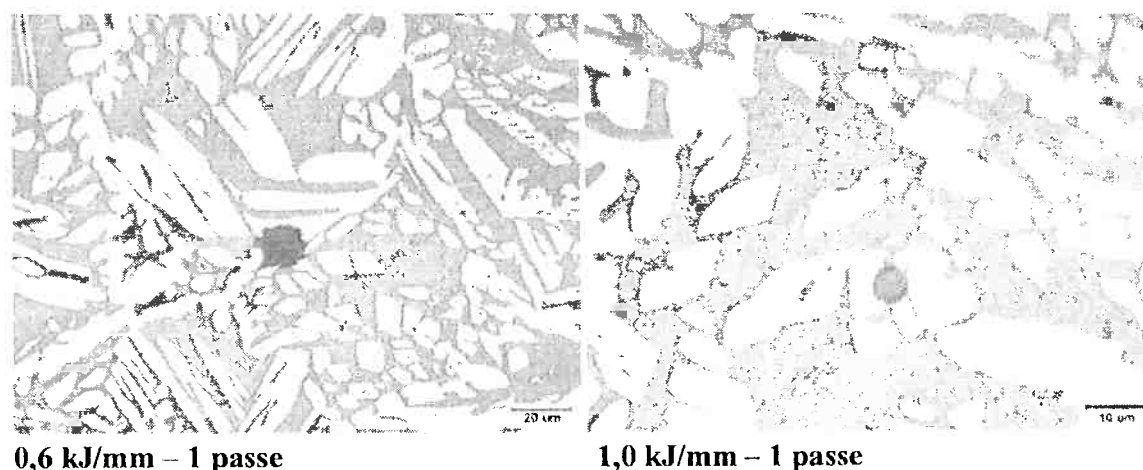
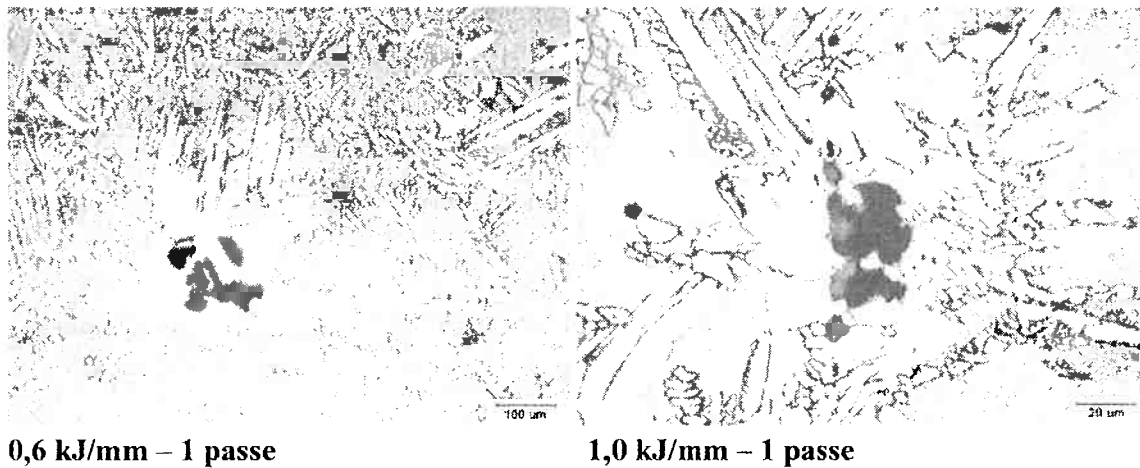


Figura 23 : Aparência dos pites formados na ZACTE do AID UNS S32750.

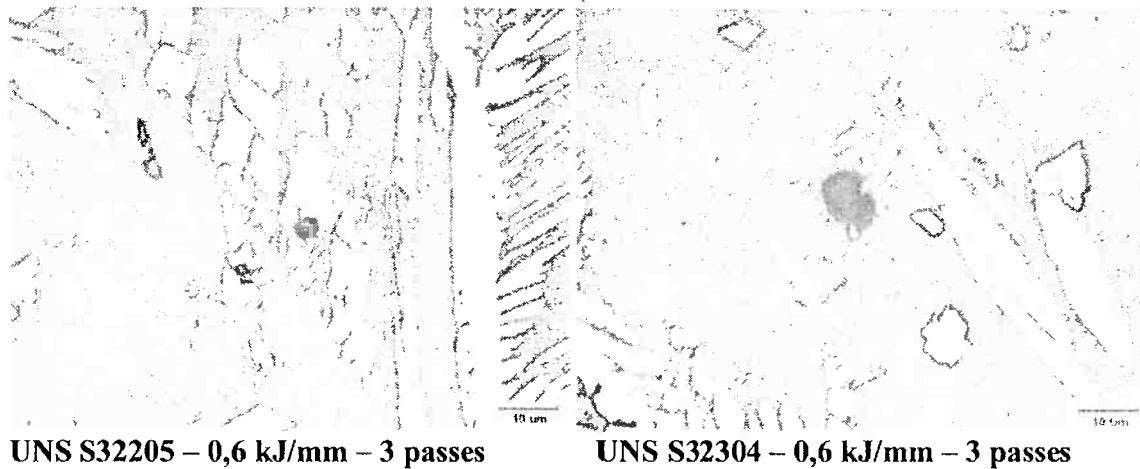


0,6 kJ/mm – 1 passe

1,0 kJ/mm – 1 passe

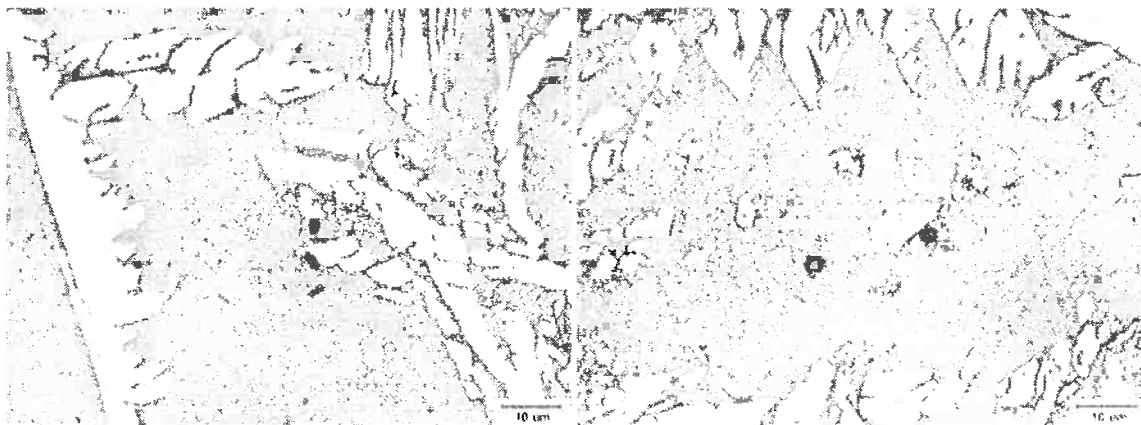
Figura 24: Aparência dos pites formados na ZACTE do AID UNS S32760.

Finalmente, vale a pena ressaltar que o fato da γ_2 intragranular não ter prejudicado o PPit da ZACTE é explicado pelas velocidades de resfriamento mais lentas e pelo posterior reaquecimento das γ_2 intragranulares (formadas durante o segundo passe) no decorrer do terceiro passe.



UNS S32205 – 0,6 kJ/mm – 3 passes

UNS S32304 – 0,6 kJ/mm – 3 passes



UNS S32550 – 0,6 kJ/mm – 1 passe

UNS S32760 – 0,6 kJ/mm – 3 passes

Figura 28: Lugares preferenciais de formação de pites durante o ensaio de polarização cíclica.

Nestas fotos dos pitings observou-se que a austenita não foi corroída e sim, a ferrita. Isso mostra que a ferrita é a fase menos resistente a corrosão por pites. Observou-se também que os pitings nuclearam nas interfaces α/γ . Porém o piting cresce na fase ferrítica, pois como dito anteriormente, é a fase menos resistente.

7. CONCLUSÕES

Tendo em vista os ensaios realizados pode-se concluir:

- As microestruturas logradas com as simulações da ZACTE são muito parecidas com as das regiões equivalentes nas soldas reais.
- Quanto maior a energia de soldagem, maior a porcentagem de austenita na ZACTE de uma soldagem multipasse. Isso acontece porque quando se aumenta a energia de soldagem a velocidade de resfriamento da junta diminui e isso aumenta a precipitação de austenita equilibrando a microestrutura. Além disso, o aumento da energia de soldagem pode favorecer a precipitação de fases intermetálicas e o crescimento de grão conforme a temperatura máxima atingida na zona afetada pelo calor. Já a uma baixa

energia de soldagem, a velocidade de resfriamento torna-se alta dificultando a precipitação de austenita e induzindo a precipitação de uma grande quantidade de nitretos de cromo. Nos dois casos observa-se uma diminuição na resistência à corrosão do material.

- A fração de austenita aumenta com os passes de soldagem. Isso porque a cada vez que se faz um passe de soldagem, a zona fundida e a zona afetada pelo calor são reaquecidas. Este reaquecimento é que faz a fração de austenita aumentar e que pode levar a precipitação de nitretos e fases intermetálicas. Quando o reaquecimento se dá em temperaturas elevadas, os nitretos são dissolvidos gerando um aumento no teor de nitrogênio na matriz, e isso favorece a precipitação de austenita. Já no reaquecimento em temperaturas mais baixas, pode ocorrer a precipitação de nitretos de cromo tanto na zona afetada pelo calor a temperatura elevada como na zona afetada pelo calor a temperatura baixa.
- Para a energia de soldagem menor, o maior crescimento da fração de austenita ocorreu durante o segundo passe. Já para a energia de soldagem maior, o maior crescimento da fração de austenita aconteceu durante o terceiro passe. Este comportamento está relacionado com os potenciais termodinâmicos disponíveis e com os intervalos de temperatura alcançados durante os reaquecimentos.
- Os ensaios de corrosão mostraram que os pittings nucleiam-se preferencialmente nas interfaces α/γ . Isso se deve provavelmente ao fato dessa região ter maior energia livre do que as outras. Também se pode concluir que a austenita é a fase mais resistente a corrosão por pites, pois os pittings não corroeram esta fase.
- A recuperação do potencial de pite durante os tratamentos de reaquecimento, em relação ao estado como-recebido, não segue uma relação direta com o aumento da fração de austenita durante estes tratamentos. Portanto, acredita-se que sejam outros fatores como a redistribuição de elementos de liga e a dissolução dos nitretos de cromo, que controlam esta recuperação do potencial de pite.
- A energia de soldagem não teve efeito sobre o potencial de pite da ZACTE, para a faixa de energia de soldagem estudada.

8. BIBLIOGRAFIA

1. SOUTHWICK, P.D.; HONEYCOMBE, W.K. Decomposition of ferrite to austenite in 26%Cr-5%Ni stainless steel. **Metal Science**. v. 14, n. 7, p. 253-261, 1980
2. HAYES, F.H.; HETHERINGTON, M.G.; LONGBOTTOM, R.D. thermodynamics of duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**. v. 6, n. 3, p. 263-272, 1990.
3. HERTZMAN, S.; FERREIRA, P.J.; BROLUND, B. An experimental and teorical study of heat-affected zone austenite reformation in three duples stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions**. v. 28A, p. 277-285, 1997.
4. ATAMERT, S.; KING, J.E. Intergranular nucleation of austenite. **Z. Metallkde**. p. 230-239, 1991.
5. HERTZMAN, S. Microestrutture-property relations of Mo- and W-alloyed super duplex stainless weld metals. **Materials Science and Technology**. v. 13, n. 7, p. 604-613, 1997.

6. NILSSON, J.O. Superduplex stainless steels. **Materials Science and Technology**. v. 8, n. 8, p. 685-700, 1992.
7. NILSSON, J.O.; KARLSSON, L.; ANDERSSON, J.O. Secondary austenite formation and its relation to pitting corrosion in duplex stainless steel weld metal. **Materials Science and Technology**. v. 11, n. 3, p. 276-283, 1995.
8. RAMÍRES, J.A. Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex. São Paulo, 1997.
9. TSCHIPTSCHIN, A.P. Metalografia dos aços. São Paulo, 1988.
10. CHARLES, J. Structure and mechanical properties of duplex stainless steels. In conference Duplex Stainless Steels'94, Glasgow-Scotland, 1994. **Proceedings**. England, TWI, 1994, paper K1.
11. KAJIMURA, H.; OGAWA, K.; NAGANO, H. Effects of a/g phase ratio and N addition on the corrosion resistance of Si-bearing duplex stainless steel in nitric acid. **ISI International**. v. 31, n. 2, p. 216-222, 1991.
12. UME, K. et al. Influence of thermal history on the corrosion resistance of duplex stainless steel linepipe. **Materials Performance**. v. 26, n. 8, p. 25-31, 1987.
13. NILSSON, J.O.; WILSON, A. Influence of isothermal phase of super duplex stainless steel SAF 2507. **Materials Science and Technology**. v. 9, n. 7, p. 545-554, 1993.